N° d'enregistrement
C.N.R.S. :

Série A. N°
1158

T H E S E

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

p a r

Michel BARBERON

Ingénieur E.N.S.C.P.

Licencié es Sciences

-=-=-=-=-=-=-

Sujet : Transformations cristallographiques et transitions magnétiques des perowskites métalliques du manganèse MMn_3N (M = Ge , Sn , As , Sb)

-=-=-=-=-=-=-

Soutenue le 25 Juin 1973 devant la Commission d'Examen :

MM. A. MICHEL — Président

J. LABBE)
R. PAUTHENET) Examinateurs
R. FRUCHART)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma Femme

A ma Fille

Témoignage d'affection

A mes Parents

Témoignage de reconnaissance

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S. à Vitry-sur-Seine.

Monsieur le Professeur Michel, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique , m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a manifesté à mes travaux.

Monsieur Pauthenet, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble, m'a fait l'honneur d'assurer mon parrainage auprès du C.N.R.S. Je tiens à lui exprimer mes remerciements et ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien fructueux.

Monsieur Labbé, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences Paris-Nord, a bien voulu être membre du Jury. Je l'en remercie tout particulièrement.

Monsieur Fruchart, Directeur de Recherche au C.N.R.S. , a dirigé cette étude. J'ai apprécié sa participation effective , son expérience et ses conseils quotidiens. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

Je tiens à remercier tous mes camarades du Laboratoire : Mme Fruchart , Mme Krumbugel , MM. Audière , Bloin, Boursier , D. Fruchart , Hallais , L'Héritier , Lorthioir , Madar , Nardin , Rouault, Sénateur, Spinat , ainsi que Mme Kaplan , Mme Vermillac , Mme Jobert, Melle Moreau et M. Brunet , pour leur aide au cours de la rédaction de ce mémoire.

INTRODUCTION

L'intérêt d'une étude systématique des perowskites métalliques du manganèse MMn_3X est apparu à la suite des travaux de Bouchaud (1) et Madar (2), mettant en évidence une série exceptionnellement nombreuse de transitions magnétiques du premier ordre, transitions aux caractéristiques très variées.

La structure simple de ces composés cubiques constitue un facteur particulièrement favorable à leur étude autant sur le plan expérimental que sur le plan théorique : les atomes métalliques s'ordonnent suivant un empilement compact et le non-métal (azote ou carbone) occupe un site octaédrique. En outre, les perowskites métalliques rassemblent une gamme très étendue de phases. Sur le plan purement chimique, les possibilités de substitution très diverses portant aussi bien sur le métal M et le non-métal X que sur le manganèse , facilitent l'étude des liaisons.

Grâce à leur structure simple, les pérowskites métalliques du manganèse sont également susceptibles d'aider à la compréhension des propriétés du manganèse. Cet élément dont la structure est particulièrement complexe , se singularise dans la première série des métaux de transition . Sa couche 3d à moitié remplie lui confère des propriétés particulières qui le distingue des éléments voisins : rayon atomique maximal, valence multiple, situation du niveau de Fermi dans un minimum de densité d'états. C'est sans doute par ses propriétés magnétiques que le manganèse présente la plus grande originalité qui se traduit dans la diversité des propriétés et des structures magnétiques de ses composés.

Rappelons les exemples bien connus : l'oxyde MnO (3) a fourni la première vérification directe de l'antiferromagnétisme , la phase $MnAu_2$ (4) le premier exemple de structure hélimagnétique, citons

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548009_0014

également le ferromagnétisme des alliages d'Heussler de type Cu_2MnAl (5).

L'analyse des propriétés magnétiques du manganèse ou de la plupart de ses composés métalliques se heurte tantôt aux structures cristallographiques complexes, tantôt au nombre limité de composés isomorphes qui restreint l'étude systématique de telles phases. Ces difficultés disparaissent avec la série des perowskites métalliques du manganèse.

Nos travaux se situent dans la ligne des travaux de Bouchaud et Madar :

- Bouchaud a souligné l'effet du non-métal sur le moment magnétique du manganèse, en montrant que la substitution du carbone à l'azote entraîne une augmentation du moment magnétique. Nous nous sommes proposés dans la première partie de notre travail d'étudier l'état électronique de l'azote dans les perowskites, puis de suivre l'influence de l'azote au cours de son insertion progressive dans une maille cubique TMn_3 jusqu'à la perowskite TMn_3N.
- Madar a examiné le rôle du métal M par l'étude des systèmes Mn_4N-MMn_3N, mais son étude porte essentiellement sur les éléments typiquement métalliques proches du manganèse : Ni, Cu, Zn, Ga. Dans la seconde partie de ce travail, nous avons développé l'analyse de perowskites faisant intervenir les éléments M dont le caractère métallique s'atténue : Ge , Sn , As , Sb.
- Outre l'aspect magnétique, un intérêt structural est apparu lors des travaux de Madar avec la mise en évidence de divers modes de déformations cristallographiques accompagnant parfois les transitions magnétiques. L'analyse des paramètres responsables de ces déformations constituera la troisième partie de notre étude.
- Enfin, parmi les nouveaux composés étudiés, la perowskite $SnMn_3N$ a retenu spécialement notre attention en raison du nombre exceptionnel de transitions qu'elle présente. Le dernier chapitre de notre thèse est consacré à l'étude de ce composé et de ses diverses solutions solides.

Il en résulte le plan suivant :

PLAN GENERAL

INTRODUCTION

CHAPITRE I - Techniques expérimentales et données bibliographiques

I-A - Techniques expérimentales

1) Préparation

2) Mesures

I-B - Données bibliographiques

1) Composés métalliques du type perowskite

2) Caractéristiques physiques de Mn_4N

3) Caractéristiques physiques des nitrures perowskites au manganèse

4) Caractéristiques physiques des carbures perowskites au manganèse

CHAPITRE II - Détermination de l'état électronique de l'azote dans les perowskites

CHAPITRE III - Insertion d'azote dans une maille cubique TMn_3 : étude des systèmes $RhMn_3$-$RhMn_3N$ et $PtMn_3$-$PtMn_3N$

III -A - Rappel des caractéristiques de $RhMn_3$ et $PtMn_3$

III-B - Etude cristallographique des systèmes $RhMn_3$-$RhMn_3N$ et $PtMn_3$-$PtMn_3N$

III-C - Etude magnétique

CHAPITRE IV - Caractéristiques physiques de nouvelles perowskites MMn_3N (M élément à caractère métalloïdique)

IV-A - Propriétés physiques de $SnMn_3N$

IV-B - Propriétés physiques de $SbMn_3N$

IV-C - Propriétés physiques de $GeMn_3N$

IV-D - Propriétés physiques de $AsMn_3N$

CHAPITRE V - Evolution des déformations en fonction du facteur géométrique dans les systèmes MMn_3N-$M'Mn_3N$ où M et M' présentent le même nombre d'électrons de valence

V-A - Solution solide $CuMn_3N$-$AgMn_3N$

V-B - Solution solide $AsMn_3N$-$SbMn_3N$

V-C - Solution solide $GeMn_3N$-$SnMn_3N$

V-D - Annexe : Solution solide $GaMn_3N$

CHAPITRE VI - Evolution des caractéristiques de $SnMn_3N$ dans les solutions solides

VI-A - Etude des systèmes $SnMn_3$-MMn_3N

1) M, élément de valence inférieure à celle de l'étain (M : Ga, In, Ag, Cu)

2) M, élément de valence supérieure à celle de l'étain (M : Sb)

3) M, élément de valence égale à celle de l'étain (M : Ge)

VI-B - Influence des écarts de composition en azote sur les propriétés de $SnMn_3N$ - Etude du système $SnMn_3N_x$

CHAPITRE VII - Discussion des résultats expérimentaux

CONCLUSION

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

I - A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-A-1 - Préparation

a - Méthode de préparation des nitrures perowskites du manganèse

Les phases MMn_3N sont préparées par diffusion dans l'état solide de mélanges intimes de nitrure de manganèse non stoechiométrique de composition connue $Mn_{2+x}N$, de manganèse 99,9 et de métal M très pur, en ampoule de silice scellée sous vide primaire, à des températures variant entre 500°C et 800°C suivant la nature du métal M et l'état d'avancement de la réaction qui s'écrit :

$$Mn_{2+x}N + (1-x)Mn + M \longrightarrow MMn_3N$$

La préparation des phases stoechiométriques nécessite de nombreux recuits, entrecoupés de broyages au mortier d'agate. La granulométrie des éléments de départ et la température de recuit influent fortement sur les vitesses de réaction.

b - Préparation du nitrure de manganèse

Les différents procédés couramment employés pour la nitruration des métaux de transition et du manganèse en particulier, ont été utilisés. Ce sont la nitruration par l'azote entre 600° et 1000°C ou par l'ammoniac à des températures légèrement inférieures.

c - Stabilité thermique des nitrures perowskites

Les nitrures perowskites deviennent lacunaires par perte d'azote lorsqu'ils sont portés au-delà d'une température de décomposition située en général vers 850°C. Dans certains cas la décomposition intervient à des températures nettement inférieures.

I-A-2 - Mesures

2-1 - Etude des structures cristallines par diffraction X

a - Les distances interréticulaires ont été mesurées sur films obtenus sur une chambre à focalisation du type Seeman-Bohlin ($\emptyset$ = 110 mm, montage en transmission, $K\alpha_1$ du fer). Les mesures sont faites par interpolation à partir des raies de diffraction d'un étalon interne de haute pureté, le silicium.

b - Les mesures d'intensité de raies ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre enregistreur C.G.R.

c - La détermination des paramètres aux très basses températures a été effectuée à l'aide d'une installation mise au point au laboratoire permettant la mesure précise des distances interréticulaires à toute température comprise entre 4, 2°K et la température ambiante. Cette installation est composée des éléments suivants :

- un goniomètre C.G.R. associé à un générateur à tube scellé solidaire d'un monochromateur réglé sur la longueur d'onde $K\alpha_1$ du fer. Le débit électronique et la haute tension sont hautement stabilisés. Le goniomètre est asservi à un système électronique qui permet une rotation pas à pas (pas de 0, 01 degré) et une présélection des zones angulaires à analyser.

- un dewar en acier inoxydable dont la queue démontable porte deux fenêtres en mylar. A la base du récipient à hélium est fixé un ensemble porte-échantillon en cuivre isolé par des écrans thermiques. Une chambre thermique séparant le récipient à hélium et l'ensemble porte-échantillon permet l'isolement par le vide ou la conduction par introduction d'un gaz d'échange. Un vérin assure le déplacement du dewar verticalement ou la rotation dans un plan horizontal. En cours de

fonctionnement le dewar repose sur un système à roulements à billes permettant le centrage par rapport au goniomètre et sa rotation sans frottement à une vitesse angulaire moitié de celle du compteur.

- un compteur enregistre les impulsions transcrites sur une imprimante par l'intermédiaire d'une chaîne de comptage CGR .

- une résistance chauffante permet de faire varier la température de l'échantillon régulée au 1/10 de degré.

- une pompe à vide secondaire permet d'obtenir des pressions de l'ordre de 10^{-6} mm dans le dewar.

2-2 - Mesures magnétiques

a - Analyse thermomagnétique

L'analyse thermomagnétique permet d'identifier les phases magnétiques par leur point de Curie, de détecter les transitions magnétiques et de contrôler leur homogénéité.

Les appareils utilisés, du type balance de torsion, enregistrent la force d'attraction exercée sur l'échantillon placé dans l'entrefer d'un aimant permanent. Les montages réalisés au laboratoire fonctionnent dans des champs de quelques centaines d'oersteds. Ils permettent la détermination automatique des points de Curie ou des températures de transition dans un domaine de température s'étendant de 77°K à 1400°K.

b - Mesure des moments magnétiques à saturation

L'aimantation spécifique σ_T , à la température T, d'un composé ferromagnétique ou ferrimagnétique en poudre en fonction du champ magnétique interne H_i varie suivant une loi d'approche à la saturation en H_i^{-1}. Le champ interne de l'échantillon est donné par l'expression $H_i = H_{ext} - H_d$, H_{ext} désigne le champ magnétique extérieur appliqué et H_d le champ démagnétisant, proportionnel à l'aimantation de la substance et dépendant de la forme géométrique de l'échantillon. La valeur de l'intensité d'aimantation spécifique à saturation à la température T , est obtenue par extrapolation à champ infini $(\frac{1}{H_i} = 0)$.

L'extrapolation suivant une loi $\sigma_{T^\infty} = \sigma_{0^\infty} (1-aT^2)$ ou mieux $\sigma_{T^\infty} = \sigma_{0^\infty} (1-aT^{3/2})$ aux très basses températures donne la valeur de l'aimantation à saturation à 0°K, σ_{0^∞} .

Les aimantations σ_T ont été déterminées en utilisant la méthode d'extraction axiale mise au point par Pauthenet . Elle consiste à extraire un échantillon de produit placé au centre de l'entrefer d'un électro-aimant suivant l'axe des pôles. La substance tassée dans un porte-échantillon cylindrique (l = 10 mm, $\emptyset$ = 3 mm) est maintenue à la température T dans un dewar. La quantité d'électricité induite par la brusque variation de flux dans les bobines, enregistrée grâce à un suiveur de spot, asservi à un galvanomètre balistique, est aux corrections d'images magnétiques et de champ démagnétisant près, proportionnelle à l'aimantation spécifique σ_T. La mesure est rapportée à un étalon de fer pur élaboré par zone fondue (fer très pur).

c - Mesure des susceptibilités magnétiques

Les substances paramagnétiques sont caractérisées par le fait qu'elles prennent dans un champ magnétique H une faible aimantation $J = \chi_m H$ proportionnelle au champ. Le coefficient de proportionnalité χ_m rapporté à un groupe moléculaire définit la susceptibilité magnétique moléculaire.

La mesure de χ_m se fait par la méthode de Faraday basée sur la mesure de la force magnétique qui s'exerce sur l'échantillon de produit dans un champ magnétique non uniforme. L'appareil utilisé est du type balance de torsion et le détecteur de déplacement est un transformateur différentiel. Dans le cas où $\frac{1}{\chi_m} = f(T)$ est une droite compte tenu des corrections diamagnétiques, le coefficient χ_m suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_m = \frac{C_m}{T - \Theta_C}$$

Θ_C est la température de Curie paramagnétique, C_m désigne la constante de Curie moléculaire. L'évaluation de la pente de la droite $1/\chi_m = f(T)$ permet la détermination de la constante de Curie C_m ainsi que le calcul du moment magnétique.

Les mesures sont reportées à un étalon, le pyrophosphate de manganèse $Mn_2P_2O_7$ qui obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$1/\chi_{Mn^{2+}} = \frac{T + 5}{4,32} \qquad \chi_{Mn_2P_2O_7} = 28,940.10^{-6} \text{ uemcgs}$$

2-3 - Analyse thermique différentielle

Les transitions du Ier ordre ont été détectées par analyse thermique différentielle à l'aide d'un montage simple réalisé au laboratoire. L'une des deux soudures du thermocouple différentiel cuivre-constantan plonge dans du manganèse en poudre pris comme étalon, l'autre soudure dans une égale quantité de nitrure pulvérulent. Les échantillons de nitrure et de manganèse ainsi qu'un deuxième échantillon de manganèse dans lequel est placé le thermocouple de mesure de température, se trouvent isolés dans des récipients en plexiglas eux-mêmes insérés dans un bloc cylindrique de cuivre servant à homogénéiser la température.

I - B - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

I-B-1 - Composés métalliques du type perowskite

De nombreuses phases perowskites ont été identifiées depuis la découverte de la première d'entre elles par Morral (6). Ces composés répondent à la formule générale MT_3X : T désigne un métal de transition , M un métal de transition ou non des groupes I_B, II_B, III_B, II_A, III_A, IV_A, IV_B et V_B de la classification périodique, X est un élément non métallique de petit rayon tel que l'azote et le carbone dans la plupart des cas, parfois le bore ou l'oxygène.

Ces phases adoptent la structure cristalline de la perowskite $BaTiO_3$ (groupe d'espace Pm3m). Dans les perowskites métalliques, le métalloïde X occupe au centre de la maille, un site octaédrique , constitué d'atomes de transition T situés au centre des faces du cube. L'atome M est placé au sommet du cube (fig. 1).

En d'autres termes, les perowskites métalliques MT_3X dérivent des carbures ou des nitrures cubiques à faces centrées T_4X, hypothétiques pour la plupart hormis les deux nitrures connus Fe_4N (7 à 15) et Mn_4N (1, 8, 15 à 34), par la substitution ordonnée d'un atome métallique M au métal de transition T en site 0 0 0.

Nous pouvons également considérer que ces composés résultent de l'insertion en site octaédrique $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ du métalloïde X, dans une maille cubique TM_3, de type $AuCu_3$. En fait, le nombre de perowskites est bien supérieur à celui des phases de type $AuCu_3$ ce qui permet de considérer l'atome X en insertion , comme un élément stabilisant de la structure du type $AuCu_3$.

Le tableau I rassemble les composés de type perowskite métallique, nitrures (1, 2, 7 à 34, 40 à 63) , carbures (1, 11, 26, 35 à 39, 50, 51, 61, 69 à 95) , borure (96) et "oxydes" (41, 42) connus à ce jour. Un grand nombre de ces composés a été synthétisé par Stadelmaier (65, 70, 78 à 89, 95, 96) , Nowotny (40, 68, 90 à 93) , Fruchart (1, 2, 33 à 35, 43, 46 , 47, 52 à 54, 59 , 62, 77) et leurs collaborateurs. Les composés de lanthanides font l'objet de récents travaux s'intéressant plus particulièrement aux domaines d'existence et de stabilité (68, 78 à 95).

Parmi les perowskites de la série des métaux de transition, c'est avec le manganèse que se rencontre le plus grand nombre de phases. La forte affinité du manganèse pour l'azote comparé au fer explique le nombre plus élevé de phases MMn_3N que de phases MFe_3N (64 à 67) souvent déficitaires en azote en raison de leur faible stabilité thermique. Toutefois, malgré l'affinité encore plus forte du chrome vis-à-vis de l'azote, le nombre de perowskites au chrome (43 à 46) est aussi inférieur à celui des composés au manganèse. Il semble donc que la stabilité des perowskites métalliques doit répondre à un compromis thermodynamique entre les forces des liaisons métal de transition T-métalloïde X et métal de transition T-métal M. Mn_4N constitue une perowskite particulière, en quelque sorte le pivot de toutes les perowskites obtenues par substitution du métal M au manganèse du site 0 0 0. Pour cette raison, il a fait l'objet de nombreux travaux. Nous rappellerons successivement les caractéristiques de Mn_4N et des autres perowskites au manganèse précédemment étudiées.

I-B-2 - Caractéristiques physiques de Mn_4N

Nous pouvons considérer que le nitrure Mn_4N est un composé interstitiel issu du manganèse γ par insertion d'azote dans les lacunes octaédriques situées en $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$. Jack a montré que l'azote est ordonné dans le réseau cubique à faces centrées du manganèse (20).

L'existence de deux sous-réseaux d'atomes de manganèse qui résulte du caractère ordonné de l'azote conduit à des moments magnétiques différents : Takei et Shirane ont établi la structure magnétique de Mn_4N par diffraction neutronique (25, 26). Les spins des deux sous-réseaux, orientés dans la direction $[100]$ sont couplés antiferromagnétiquement (fig. 2) contrairement à l'arrangement ferromagnétique de Fe_4N (9) :

Mn_I en site 0 0 0 $\quad \mu = 3,9\ \mu_B$

Mn_{II} en site $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ $\quad \mu = 0,9\ \mu_B$

soit un moment résultant de $1,2\ \mu_B$/mole.

Ce résultat est en accord avec les mesures d'aimantation : $1,17\ \mu_B$/mole. Son point de Curie se situe à 756 K (1, 8, 26, 27, 33, 34). Les résultats

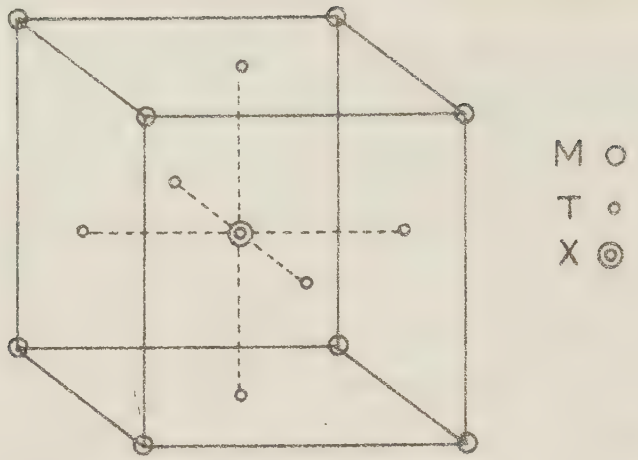


Fig. 1 - Structure cristallographique de la maille perowskite MMn_3N.

T \ M	Mg	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rh	Pd	Ag	In	Sn	Sb	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
Sc		C																					
Ti		C													NC					NC	O	NC	
V																			O	NO			
Cr									N	N	N	N	N			N		N	N				
Mn		C	N	N	N	N	N	NC	NC	NC	N	N	N	N	NC	NC	N	N	N	N	N		
Fe	N	NC		N		N	N	NC	C	NC		N	N		NC	NC			N				
Co	C	C						NC	NC	NC					NC	NC							
Ni	C	NC				N		NC	C	C					NC	C							
Pd		C													C	C						C	C
Y																						C	
Pt	C	C						C	C						C	C					C		C
La															C	C							
Ce															C	C						C	C
Pr									C						C							C	
Nd		N							NC						NC	NC						NC	NC
Sm															C	C						C	C
Gd															C	C							
Tb		C													C	C						C	C
Dy									C													C	
Ho									C						C	C						C	
Er	C								C						C	C						C	C
Tm		C							C						C	C						C	
Yb																C						C	

TABLEAU I - Perowskites métalliques MT_3X.

magnétiques ont fait l'objet de diverses spéculations concernant la nature des liaisons. Suivant les auteurs, Zener (21), Guillaud (I9), Wierner (8), Juza (22, 23), le rôle de l'atome d'azote est fort différent. Selon Goodenough (10), plus récemment, Mn_4N serait un composé interstitiel dont les liaisons auraient un caractère essentiellement covalent. Les travaux de Bouchaud (1, 33, 34) sur les systèmes Mn_4N_{1-x} et $Mn_4N_{1-x}C_x$ montrent qu'une diminution du nombre d'électrons de "valence" du métalloïde se traduit par une augmentation du moment magnétique ce qui attribue un caractère "donneur" de l'azote vis-à-vis de la bande 3d du manganèse.

Citons également les études par résonance magnétique nucléaire (29, 30, 32).

I-B-3 - Caractéristiques physiques des nitrures perowskites au manganèse

Nous rappelons ici les propriétés des nitrures perowskites au manganèse ayant fait l'objet de travaux détaillés.

$GaMn_3N$ (1, 2, 34, 35, 47, 50, 56, 58)

Le composé $GaMn_3N$ présente une transition magnétique du premier ordre à 298 K AF $\rightleftharpoons$ para mise en évidence par Bouchaud et marquée d'une discontinuïté importante du paramètre $\Delta a = 0{,}017$ Å (1,35). La structure antiferromagnétique déterminée par D. Fruchart et Bertaut établit une configuration triangulaire des spins à trois réseaux à 120° correspondant au modèle Γ_{5g} de la symétrie cubique (56, 58) (fig. 3-a). Le moment magnétique du manganèse vaut 1,17 μ_B à 77 K.

$NiMn_3N$ (2, 47 à 50)

A basse température, $NiMn_3N$ présente la structure antiferromagnétique triangulaire de $GaMn_3N$ avec un moment magnétique de 0,98 μ_B. Le passage au paramagnétisme à 266 K est marqué par une transition du premier ordre accompagnée d'une discontinuïté du paramètre $\Delta a = 0{,}004_5$ Å (2, 47). Entre I80 K et 266 K, la diffraction neutronique a révélé une rotation continue des spins du manganèse dans le plan (111). L'arrangement des spins passe de la symétrie Γ_{5g} à la symétrie Γ_{4g} (fig. 3b) avec apparition d'une faible composante ferromagnétique de

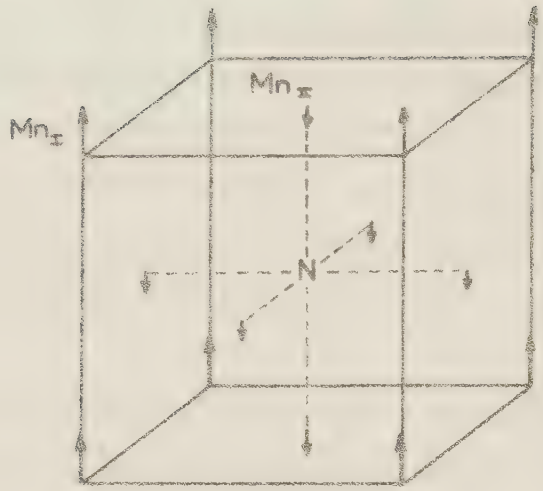


Fig. 2 - Mn_4N - Structure magnétique.

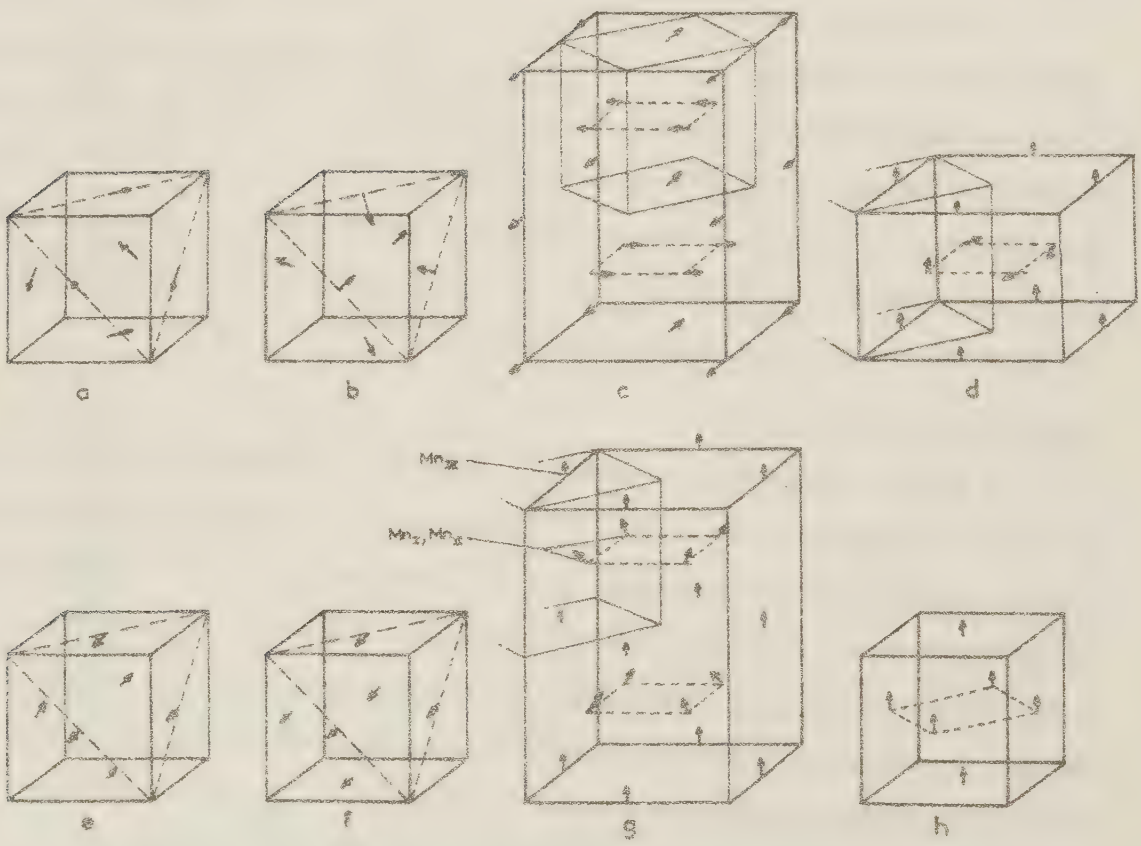


Fig. 3 - Structures magnétiques de diverses perowskites au manganèse MMn X

l'ordre de $2 \times 10^{-3} \mu_B$/mole (48, 50). Le nickel n'est pas porteur de moment.

$\underline{ZnMn_3N}$ (2, 47, 50 à 57)

La perowskite $ZnMn_3N$ présente deux transitions magnétiques du premier ordre mises en évidence par Madar : une transition AF $\rightleftharpoons$ AF à 140 K et une transition AF $\rightleftharpoons$ para à 183 K, transitions toutes deux marquées par des discontinuités importantes de paramètres (2, 47, 52, 53, 57). Entre 140 K et 183 K, la structure antiferromagnétique est celle de $GaMn_3N$ avec un moment de 1,21 μ_B. Par contre, à plus basse température la structure magnétique se décrit dans une maille de symétrie quadratique, de paramètres $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, 2 a où l'on distingue deux réseaux de manganèse antiferromagnétiques, orthogonaux entre eux, de moments magnétiques respectivement égaux à 1,03 μ_B (Mn_I et Mn_{II}) et 0,6 μ_B (Mn_{III}) à 77 K (fig. 3 c) (50, 55, 56).

$\underline{CuMn_3N}$ (2, 40, 47, 50, 61)

Contrairement aux composés précédents, $CuMn_3N$ présente en-dessous de 143 K une déformation quadratique avec un rapport $c/a < 1$, qui marque également l'apparition d'un ordre magnétique (2, 47, 58). Dans le plan (0 0 1), les manganèses Mn_I et Mn_{II} forment un réseau antiferromagnétique tandis que le manganèse Mn_{III} présente un arrangement ferromagnétique selon la direction [0 0 1] (fig. 3 d) (50). A 4,2 K les valeurs des moments du manganèse sont respectivement de 2,85 μ_B (Mn_I et Mn_{II}) et 1,12 μ_B(Mn_{III}).

D'autres nitrures perowskites au manganèse ont été également identifiés : $InMn_3N$ (53), $AuMn_3N$ (53), $PdMn_3N$ (53), $HgMn_3N$ (53), $RhMn_3N$ (53, 59), $IrMn_3N$, $PtMn_3N$ (53, 133), $AgMn_3N$ (40, 43, 51), $GeMn_3N$ (45, 57), $SnMn_3N$ (53, 55a), $AsMn_3N$ (57, 62), $SbMn_3N$ (57, 62). Les quatre derniers font l'objet d'une étude approfondie au cours de notre travail.

$\underline{\text{Solutions solides } (Mn_{1-x}M_x)Mn_3N}$

Etudiées de façon systématique par Bouchaud (1, 34, 35, 47), Madar, Lorthioir et Madame Fruchart (2, 52, 54), les solutions solides $(Mn_{1-x}M_x)\,Mn_3N$ font ressortir l'effet de la substitution du métal M

au manganèse en site 0 0 0 dans Mn_4N, sur le moment du manganèse en site $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ ↑. Celui-ci diminue d'autant plus rapidement que le nombre d'électrons de "valence" du métal M augmente. L'effet du métal M est donc parallèle à celui du métalloïde mis en évidence par Bouchaud.

Solutions solides $(M_{1-x}M'_x)Mn_3N$

Les systèmes $(M_{1-x}M'_x)Mn_3N$ ont révélé l'existence de véritables diagrammes de phases caractéristiques des nombreuses transitions du premier ordre (2, 52). Ils ont permis également de dégager une relation structurale entre le nombre d'électrons engagés par le métal M d'une part et le type de déformation d'autre part (57 a).

I-B-4 - Caractéristiques physiques des carbures perowskites au manganèse

Le carbure Mn_4C n'existe pas, mais il peut être approché par les solutions solides du type $Mn_4N_{1-x}C_x$ ou du type $(Mn_{1-x}M_x)Mn_3C$. Les carbures $GaMn_3C$, $ZnMn_3C$ et $SnMn_3C$ présentent des transitions magnétiques du premier ordre différentes alors que $AlMn_3C$ a un comportement ferromagnétique (51, 70, 71 a, 74). L'étude de $InMn_3C$ (70) et $GeMn_3C$ (45) se heurte à de grosses difficultés de préparation.

$GaMn_3C$ (1, 34, 36 à 39, 50, 56, 63, 73, 76)

Le carbure $GaMn_3C$ présente une transition AF ⇌ Ferro mise en évidence par Bouchaud (1, 34, 38). La structure antiferromagnétique en-dessous de 164 K peut être décrite par une succession de plans ferro- à spins alternés dans la direction [1 1 1] (fig. 3 e) (50, 56, 76). Au-dessus de 164 K, la phase devient ferromagnétique par une transition du premier ordre, le point de Curie se situe à 248 K. La spectrométrie Mossbauer (76) et la résonance magnétique nucléaire (76 a) ont précisé l'orientation des spins suivant l'axe [1 1 1]. Les moments magnétiques déduits de la diffraction neutronique valent 1,8 μ_B et 1,2 μ_B respectivement dans les états antiferromagnétique et ferromagnétique (fig. 3 f).

Les propriétés de $GaMn_3C$ évoluent rapidement avec la non-stoechiométrie. Un déficit de l'ordre de 5 % en carbone ou de faibles substitutions sur le gallium ou sur le manganèse font disparaître la transition AF ⇌ Ferro.

$\underline{ZnMn_3C}$ (47, 50, 54, 71, 72, 74, 75)

A basse température, le carbure $ZnMn_3C$ subit une déformation quadratique (rapport $\frac{c}{a} < 1$) (47, 54) et présente une structure de spins non colinéaire (54). La structure magnétique déterminée par D. Fruchart et F. Bertaut (50) s'inscrit dans une maille de paramètres $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, 2 c (fig. 3 g). Le moment magnétique du manganèse Mn_{III} dirigé selon l'axe $[0\,0\,\bar{1}]$ vaut 1,6 μ_B à 4,2 K alors que les moments des atomes de manganèse Mn_I et Mn_{II} inclinés par rapport à l'axe $[0\,0\,\bar{1}]$ valent 2,7 μ_B. Cette structure évolue lentement, en fonction de la température, vers un état ferromagnétique où l'axe du ferromagnétisme est la direction $[0\,0\,1]$, contrairement à $GaMn_3C$ (fig. 3 h) (50). La transition est du deuxième ordre comme le montrent la progression continue du rapport c/a vers 1 et l'analyse thermique de Swanson (74). Une analyse récente par résonance magnétique nucléaire complète et confirme les résultats magnétiques précédents.

$\underline{SnMn_3C}$ (50, 69, 70, 77, 97)

Le carbure $SnMn_3C$ présente des caractéristiques magnétiques analogues à celles du nitrure $CuMn_3N$ avec une transition du premier ordre située à 295 K (77). Dans la structure magnétique, isotype de $CuMn_3N$, les moments des atomes de manganèse Mn_I, Mn_{II} et Mn_{III}, valent respectivement 2,4 μ_B et 0,69 μ_B (50) (fig. 3 d). Cependant, le composé reste cubique de part et d'autre de la transition.

CHAPITRE II

DETERMINATION DE L'ETAT ELECTRONIQUE DE L'AZOTE DANS LES PEROWSKITES

INTRODUCTION

Dans un composé métallique interstitiel tel que Mn_4N l'un des problèmes fondamentaux qui se pose, est la connaissance de la nature de la liaison qui unit l'azote au réseau métallique.

Parmi les méthodes susceptibles d'éclairer ce problème, nous avons retenu la détermination du facteur de diffusion des rayons X qui est lié à la distribution spatiale des électrons de l'atome. Nous pouvons en principe par cette méthode apprécier le caractère ionique d'une liaison ; toutefois la modification du nombre des électrons du fait de la liaison sera plus facilement décelable sur un atome comportant peu d'électrons. Il n'est donc pas surprenant que cette méthode ait été retenue à propos de nitrures tels que Mn_4N (31), Fe_4N (13), VN (98), d'oxydes tels que MnO (99), NiO, CoO (100), Cu_2O (101), de carbure tel que TiC (102).

Une méthode plus récente utilise la diffraction des électrons lents, Fe_4N (14), Fe_2N (103) et Mo_2C(104).

Le tableau résume les données acquises à ce jour.

Composés	Méthodes	Résultats
Mn_4N	RX (31)	N° ou N^{-1}
Fe_4N	RX (13)	N^{-3}
	e^- lents (14)	N^{-1}
Fe_2N	e^- lents (103)	N^{-3} et $N^{-3/2}$
VN	RX (98)	N^{-2} ou N^{-3}
TiC	RX (102)	C^-
Mo_2C	e^- lents (104)	C^-

La technique des rayons X consiste à mesurer les intensités des raies de diffraction correspondant à un domaine angulaire assez restreint ($\theta < 30°$), dans lequel le facteur de diffusion dépend notablement de l'état électronique de l'élément interstitiel. Il est nécessaire pratiquement que l'étude porte sur les raies de surstructure dont le facteur de diffusion relève essentiellement de la contribution de l'élément léger.

Pour ces raisons, la structure de type perowskite métallique des deux nitrures Mn_4N et Fe_4N offre des conditions propices à l'utilisation de cette méthode qui revient à comparer les raies faibles dues à la diffusion de l'azote, aux raies fortes dues à la diffusion du métal. Toutefois, les résultats déduits de cette comparaison sont souvent entachés d'erreurs importantes dont l'évaluation reste assez délicate (105).

1. Difficultés techniques

Les raies de surstructure utilisées se situent aux petits angles, c'est-à-dire dans une zone où le fond continu élevé varie très rapidement avec l'angle. La précision des mesures dépendra donc étroitement de la bonne définition de ce fond continu. Celui-ci sera analysé sur un large domaine angulaire de part et d'autre de la raie afin de connaître le profil et l'amplitude exacte de la raie à mesurer grâce à un comptage pas à pas et à des temps de pose suffisamment longs.

2. Difficultés inhérentes à la méthode

Dans un récent article, Weiss discute des sources d'erreurs et de la valeur de cette méthode (105). La principale difficulté provient des phénomènes d'extinction primaire et secondaire qui affectent principalement les raies fortes (106 à 109). En général, ils entraînent une diminution de l'intensité des raies fortes , ce qui perturbe gravement la mesure des intensités rapportées aux raies fortes. Ces effets difficiles à calculer sont réduits si les composés étudiés se présentent sous forme de cristaux très petits, répartis uniformément dans l'espace.

L'utilisation d'un monochromateur, rendu nécessaire pour réduire le fond continu gênant la mesure des raies faibles, introduit une polarisation du rayonnement. Le terme correctif qui tient compte de cette polarisation a été calculé dans le cas du monochromateur à cristal parfait ou à cristal mosaïque. Cependant l'expérience montre que ce terme est souvent intermédiaire entre ces deux cas limites (110), mais peut aussi s'en écarter (111 à 113).

Il semble difficile , comme le souligne Weiss (105), de tirer des conclusions certaines par application de cette méthode. Nous proposons une amélioration qui consiste, dans le cas particulier des perowskites métalliques, à s'affranchir de l'effet des principales sources d'erreurs systématiques.

II - A - PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE : MESURE DE ZERO

Les difficultés peuvent être tournées par une méthode de zéro rendue possible dans le cas particulier des perowskites métalliques MMn_3N. La méthode consiste à comparer deux termes de même ordre de grandeur et à rechercher les conditions de leur égalité ; ces deux termes sont : le facteur de diffusion de l'azote et la différence entre les facteurs de diffusion des deux métaux M et Mn. Le tableau suivant indique les expressions des facteurs de structure des raies de diffraction d'une solution solide ordonnée $(Mn_{1-x}M_x)Mn_3N$. $(Z_M > Z_{Mn})$

- h , k , l de même parité (raies fondamentales)

$h + k + l = 2n \qquad F = 4 f_{Mn} + x (f_M - f_{Mn}) + f_N \qquad (1)$

$h + k + l = 2n + 1 \qquad F = 4 f_{Mn} + x (f_M - f_{Mn}) - f_N \qquad (2)$

- h , k , l de parité mixte (raies de surstructure)

$h + k + l = 2n \qquad F = x (f_M - f_{Mn}) + f_N \qquad (3)$

$h + k + l = 2n + 1 \qquad F = x (f_M - f_{Mn}) - f_N \qquad (4)$

Comparativement à Mn_4N où les raies de surstructure dépendent uniquement du facteur de diffusion de l'azote, celles-ci dépendent dans le cas d'une solution solide MMn_3N, d'un terme supplémentaire tenant compte de la différence des facteurs de diffusion des métaux M et Mn.

Au cours de la substitution, le facteur de structure défini par la relation (4) s'annule pour une certaine teneur x qui dépend de façon marquée de la structure électronique de l'azote : la détermination du taux x_0 se déduit de l'évolution de l'intensité de la raie de structure (1 0 0). En toute rigueur, les phénomènes de dispersion apportent un terme imaginaire dans l'expression des facteurs de structure qui conduit à un minimum de l'intensité de la raie (1 0 0) très voisin de zéro.

Le choix du métal M tel que $\Delta f_{(M-Mn)} \simeq f_N$ résulte de l'intérêt de comparer deux termes de même ordre de grandeur. L'arsenic et le germanium ne peuvent pas être retenus en raison des déformations quadratiques qui interviennent dans les perowskites correspondantes. La solution solide $(Mn_{1-x}Zn_x)Mn_3N$ a été écartée en raison des risques de non-stoechiométrie liée à la volatilité du zinc. La solution solide $(Mn_{1-x}Cu_x)Mn_3N$ ne permet pas l'annulation de la raie (1 0 0) pour tous les modèles de configuration électronique de l'azote. Toutes ces difficultés sont évitées dans la solution solide $(Mn_{1-x}Ga_x)Mn_3N$ qui a été retenue. Autres raisons favorables à ce choix : l'étude magnétique confirme le caractère totalement ordonné de la substitution du manganèse par le gallium et montre que le moment du manganèse est peu affecté par la substitution (34, 58).

II - B - PREPARATION DES COMPOSES

Les phases $(Mn_{1-x}Ga_x)Mn_3N$ ont été préparées par diffusion dans l'état solide de mélanges intimes de nitrure de manganèse $Mn_{2+x}N$, de manganèse et de gallium très purs, en ampoules de silice scellées sous vide à des températures variant entre 500° et 800°C. La composition en azote dans le nitrure $Mn_{2+x}N$ est connue avec une précision de l'ordre du millième. De nombreux recuits sont nécessaires pour assurer une parfaite homogénéité qui est contrôlée par analyses magnétiques et cristallographiques.

II - C - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les mesures sont effectuées sur un diffractomètre CGR. Le goniomètre est asservi à un système électronique permettant un déplacement pas à pas (0°01) et une présélection des zones angulaires à analyser. Un générateur stabilisé alimente un tube à anticathode de fer sous 40 Kv (stabilisation 0,2 %) et 5 mA (stabilisation 0,2 %). Les dérives thermiques sont réduites en évitant tout changement de température dans la salle de comptage. La reproductibilité des mesures est alors de l'ordre du centième. Un monochromateur à lame de quartz courbée permet d'isoler la radiation $K\alpha_1$ du fer (λ = 1,93597 Å).

L'échantillon est placé en position de réflexion symétrique sur une plaquette de dimensions 20x20 mm. La poudre très finement broyée est déposée en une couche de 0,4 mm d'épaisseur pressée sous 0,7 tonne/cm^2 afin d'assurer une bonne planeïté de la surface de réflexion. A cette pression, nous n'avons pas constaté d'orientation préférentielle (114 à 116).

La mesure de chaque raie effectuée au moins trois fois dans un intervalle de deux à trois degrés est suivie à chaque fois de la mesure de la raie de référence (111). La mesure précise d'une raie très faible exige une bonne définition du fond continu de part et d'autre de la raie, en particulier lorsque la raie se situe dans une zone angulaire où le fond continu varie notablement.

x	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)
0,0	3,45±0,15	2,15±0,10	100	60,3±0,5	0,75±0,10	0,50±0,10
0,1	2,50±0,15	3,14±0,12	100	61,5±1,0	0,35±0,08	0,95±0,10
0,2	1,67±0,10	3,93±0,15	100	62,0±1,0	0,21±0,05	1,25±0,10
0,3	1,05±0,10	4,85±0,15	100	60,6±1,6	(0,06±0,03)	1,80±0,15
0,4	0,60±0,10	6,20±0,20	100	61,4±1,0	(0,04±0,04)	2,15±0,20
0,5	0,27±0,10	7,30±0,15	100	60,9±0,5	(0,05±0,02)	2,50±0,20
0,6	(0,05±0,07)	8,60±0,15	100	60,3±0,5	0,20±0,05	2,85±0,20
0,7	(0,05±0,07)	9,19±0,20	100	60,1±0,9	0,36±0,05	3,20±0,20
0,8	0,13±0,08	10,50±0,20	100	61,3±0,4	0,75±0,05	3,95±0,20
0,9	0,45±0,12	11,60±0,25	100	60,5±0,2	0,95±0,10	4,65±0,25
1,0	0,80±0,10	13,30±0,30	100	60,9±0,3	1,25±0,10	5,10±0,10

TABLEAU II

$(Mn_{1-x}Ga_x)Mn_3N$: Intensités mesurées rapportées à la raie (111)

Mn_4N a = 3,872 Å							$GaMn_3N$ a = 3,886 Å						
hkl	N^{3+}	N^{0}	N^{-}	N^{2-}	N^{3-}	Exp.	hkl	N^{3+}	N^{0}	N^{-}	N^{2-}	N^{3-}	Exp.
100	1,08	2,80	3,23	4,08	4,92	3,45±0,15	100	1,65	0,58	0,47	0,30	0,13	0,80±0,10
110	0,86	1,92	2,08	2,37	2,78	2,15±0,10	110	8,38	11,0	11,5	12,0	12,6	13,30±0,30
111	100	100		100	100	100	111	100	100		100	100	100
200	57,3	61,7		62,1	63,5	60,3±0,5	200	56,7	60,6		61,1	62,1	60,9±0,3
210	0,60	0,68			0,71	0,75±0,10	210	1,37	1,30			1,08	1,25±0,10
211	0,30	0,45			0,46	0,50±0,10	211	4,05	4,54			4,72	3,20±0,10
220	35,2	37,3			37,9	34,0±0,5	220	37,5	39,4			40,0	34,4±0,2
221 300	0,21	0,29			0,29	0,30±0,10	221 300	1,14	1,07			1,06	1,05±0,10
310	0,15	0,20			0,21	0,20±0,10	310	2,65	2,90			3,04	2,80±0,10
311	39,6	41,0			41,6	38,6±0,5	311	46,2	47,5			48,2	43,2±0,8
222	17,0	18,0			18,3	16,5±0,5	222	18,5	19,4			19,7	16,7±0,5
320	0,17	0,21			0,22	0,25±0,05	320	1,13	1,09			1,11	1,25±0,10
321	0,40	0,52			0,53	0,40±0,1	321	7,42	8,06			8,16	7,50±0,10

TABLEAU III

Mn_4N : Intensités calculées (sans facteur de température)

$GaMn_3N$: et mesurées.

II - D - DONNEES DU CALCUL

L'intensité réfléchie par un échantillon plan en position de réflexion symétrique est donnée par la relation :

$$I = K.A.F^2.n \frac{1 + \cos^2 2\Theta \times k(\alpha)}{\sin^2\Theta \cos\Theta \left[1+k(\alpha)\right]}$$

K : constante géométrique de l'appareil

A : facteur d'absorption indépendant de l'angle de Bragg Θ en réflexion symétrique

F : facteur de structure du plan (hkl)

n : facteur de multiplicité du plan (hkl)

$k(\alpha)$: terme de polarisation supplémentaire due au monochromateur

$k(\alpha) = \cos 2\alpha$ pour un cristal parfait

$k(\alpha) = \cos^2 2\alpha$ pour un cristal mosaïque

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion du manganèse et du gallium calculés selon un modèle de Hartree-Fock relativiste (II7, II8) en tenant compte des remarques récentes de Cromer (II9). Les facteurs de diffusion de l'azote N^{3+}, N°, N^{-1}, sont donnés par les Tables Internationales de Cristallographie , valeurs en accord avec celles de Mc. Weeny (120), Cromer (121) et Doyle (118). Par ailleurs, Nagakura a calculé ceux de l'azote N^{-2} et N^{-3} (103).

L'utilisation de la radiation $K\alpha_1$ du fer conduit à des corrections de dispersion $\Delta f'$ et $\Delta f''$: $f = f_o + \Delta f' + i\,\Delta f''$.

Les calculs récents de ces facteurs de dispersion relatifs au manganèse et au gallium pour la radiation $K\alpha_1$ du fer conduisent aux valeurs suivantes (122, 123) :

Mn	$\Delta f' = -3,80$	$\Delta f'' = 0,64$
Ga	$\Delta f' = -1,05$	$\Delta f'' = 1,37$

Un monochromateur à lame de quartz courbée ($\alpha = 16°57$) sélectionne la radiation $K\alpha_1$ du fer. Le calcul du facteur de Lorentz-polarisation correspondant à l'utilisation d'un monochromateur parfait ou mosaïque n'apporte pas de différence notable dans le domaine angulaire analysé ($\Theta < 30°$).

Nous avons retenu pour le calcul le cas le plus probable du cristal mosaïque.

La mesure précise des raies très faibles nous a amenés à connaître le taux de radiation harmonique $\frac{\lambda}{2}$ dans le faisceau réfléchi (114). La raie (200) est suffisamment intense pour que l'harmonique $\frac{\lambda}{2}$ affecte la raie faible (100) de façon non négligeable. Le taux de radiation $\frac{\lambda}{2}$ a été évalué à 0, 24 % $\pm$ 0,02 par la comparaison des intensités des raies (111) correspondant aux deux longueurs d'onde λ et $\frac{\lambda}{2}$. Compte tenu des rapports $\frac{I(200)}{I(111)}$ et $\frac{I(220)}{I(111)}$ (Tab. III), nous devrons retrancher aux intensités des raies (100) et (110) rapportées à la raie de référence (111) respectivement 0, 15 % et 0, 10 %.

La figure 4 représente les variations des facteurs de structure des raies (100) et (210) calculés en fonction du taux de substitution x pour différents états de "valence" de l'azote.

$$F_{(100)} = 8,80\ x - f_N + 0,73\ ix$$

$$F_{(210)} = 8,50\ x - f_N + 0,73\ ix$$

La figure 5 donne l'évolution des facteurs de structure des raies (110) et (211). Ceux des raies (111) et (200) sont pratiquement indépendants de la "valence" de l'azote (fig. 6). C'est par rapport à la raie la plus forte (111) que nous normaliserons les facteurs de structure expérimentaux des autres raies.

II - E - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons rassemblé sur le tableau II les intensités mesurées pour les raies (100), (110), (111), (200), (210) et (211) de la solution solide $Mn_{1-x}Ga_xMn_3N$ rapportées à la raie de référence (111). Les facteurs de structure expérimentaux déduits de ces mesures sont reportés sur les figures 4 et 5.

Le facteur de structure de la raie (100), déterminé expérimentalement, varie linéairement et s'annule au voisinage de x = 0, 67. Les résultats expérimentaux comparés aux données théoriques relatives aux divers états électroniques confèrent à l'azote un caractère voisin de

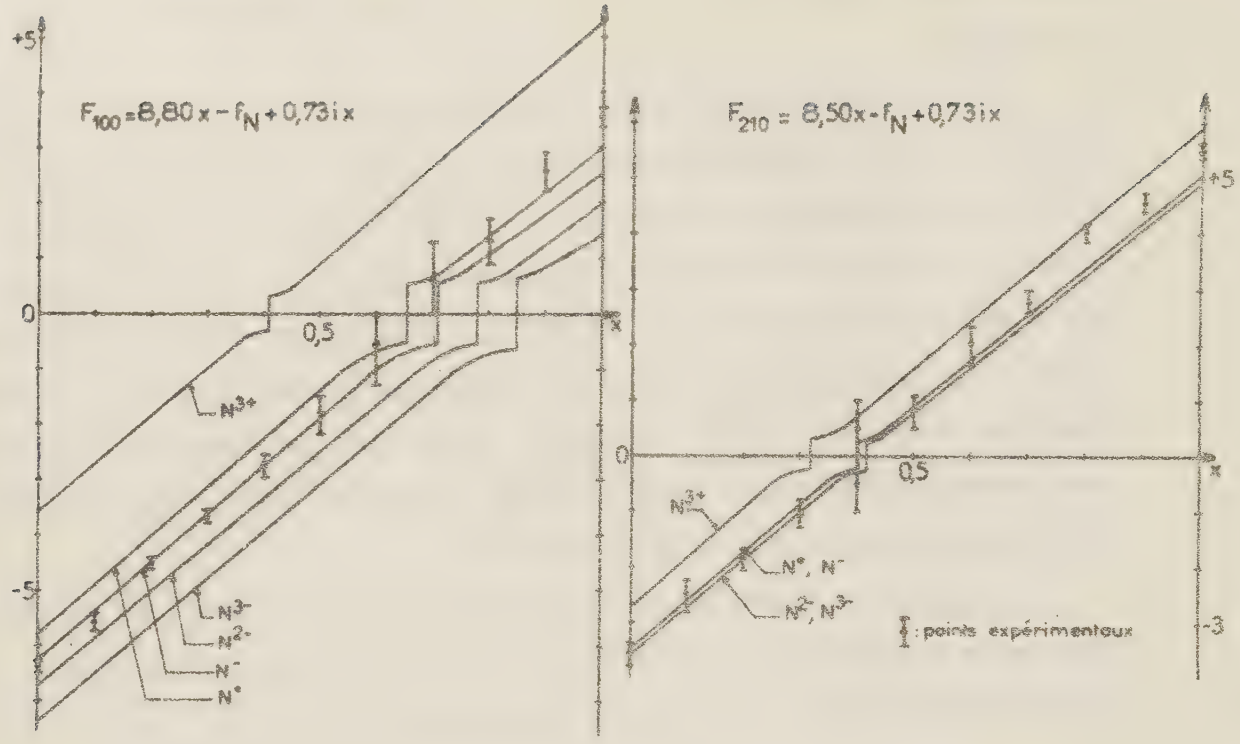


Fig. 4 - $(Mn_{1-x}Ga_x)Mn_3N$: Facteurs de structure calculés et mesurés pour les raies (100) et (210)

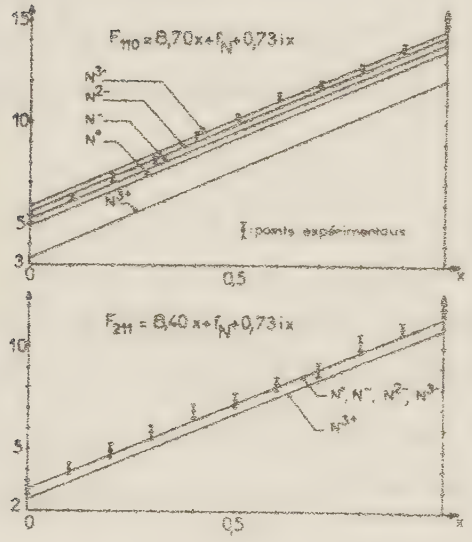


Fig. 5 - $(Mn_{1-x}Ga_x)Mn_3N$
Facteurs de structure calculés et mesurés pour les raies (110) et (211).

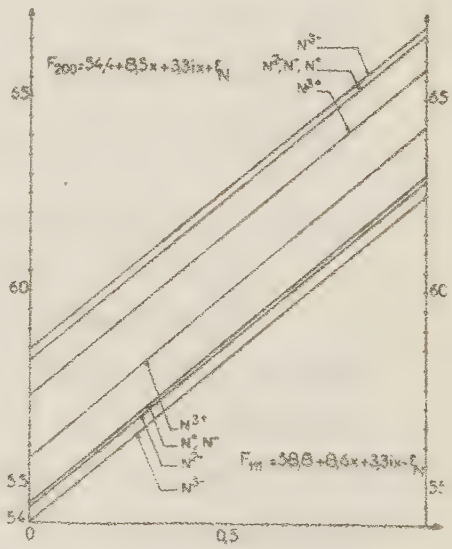


Fig. 6 - $(Mn_{1-x}Ga_x)Mn_3N$
Facteurs de structure calculés pour les raies (111) et (200).

la neutralité avec une tendance légèrement négative.

Nous constatons que les facteurs de diffusion expérimentaux de la raie (100) des composés extrêmes Mn_4N et $GaMn_3N$ s'écartent par excès de la valeur absolue de la courbe théorique pour l'azote N°. Pris individuellement, ces résultats auraient conduit à des conclusions opposées sur la charge de l'azote. Cette différence résulte de la normalisation des facteurs de structure par rapport à la raie intense de référence (111) que nous savons particulièrement affectée par les phénomènes d'extinction. En outre il est à remarquer que le facteur de température déduit de la mesure de toutes les raies de Mn_4N et $GaMn_3N$ est anormalement faible. Compte tenu de la valeur généralement admise pour le coefficient de température B du manganèse, compris entre 0, 35 et 0, 40 $\mathring{A}^2$ $\left(f = f_o \exp\left(-B \frac{\sin^2\Theta}{\lambda^2}\right)\right)$, une raie située aux grands angles telle que la raie (311) devrait subir une diminution d'intensité de 10 à 15% , ce que les résultats expérimentaux ne font pas apparaître.

Les deux constatations précédentes soulignent l'influence des phénomènes d'extinction qui agissent de façon plus marquée sur la raie forte (111) et contribuent à l'augmentation des rapports $\frac{F}{F(111)}$.

Cette analyse situe bien l'importance des erreurs systématiques et justifie a posteriori l'intérêt de la méthode de zéro.

Conclusion

La détermination du facteur de diffusion de l'azote attribue à cet atome une "valence" très voisine de zéro avec une légère tendance négative située entre 1 et 0. Ce résultat exclut les schémas nettement ioniques et correspond plutôt à un schéma de liaison covalente entre le manganèse et l'azote , où l'azote a le comportement d'un atome électriquement neutre.

CHAPITRE III

INSERTION D'AZOTE DANS UNE MAILLE CUBIQUE TMn_3

ETUDE DES SYSTEMES $RhMn_3$-$RhMn_3N$ et $PtMn_3$-$PtMn_3N$

INTRODUCTION

Sur le plan cristallographique, les perowskites métalliques MMn_3N ou MMn_3C ne diffèrent des composés ordonnés MMn_3 de type $AuCu_3$ que par la présence non métal, azote ou carbone, en site interstitiel. En raison de la grande affinité de l'azote ou du carbone pour le manganèse, l'ordre s'impose naturellement dans la perowskite en même temps que la stabilité s'accroît : les composés MMn_3N ou MMn_3C sont beaucoup plus nombreux que les alliages MMn_3 de type $AuCu_3$. $RhMn_3$ et $PtMn_3$ sont deux des rares composés ordonnés du manganèse MMn_3 de type $AuCu_3$.

Dans le cadre de l'étude des transitions du premier ordre des perowskites, l'intérêt d'une analyse des systèmes $RhMn_3$-$RhMn_3N$ et $PtMn_3$-$PtMn_3N$ s'est imposé à nous pour deux raisons :

1. Une transition magnétique du premier ordre a été mise en évidence par Krèn (124 à 127).
2. L'insertion d'azote a pour effet de réduire fortement le moment du manganèse (1, 2, 25, 26, 34).

Le passage de l'alliage à la perowskite métallique offre la possibilité de suivre l'évolution structurale et magnétique alors qu'intervient une importante variation du moment magnétique du manganèse.

III - A - RAPPEL DES CARACTERISTIQUES DE $RhMn_3$ et $PtMn_3$

1-$RhMn_3$

$RhMn_3$ est antiferromagnétique jusqu'à 850 K (124). La structure magnétique est triangulaire : les spins situés dans les plans (111) sont orientés suivant les directions $[\bar{2}11]$ et font entre eux des angles de 120°. Le moment magnétique déterminé à 77 K a été évalué à $3,6 \pm 0,4\ \mu_B$ (fig.7).

2-$PtMn_3$

$PtMn_3$ est caractérisé par l'existence d'une transition magnétique à 395 K, marquée par un changement brutal de la susceptibilité et une discontinuité importante du paramètre ($\Delta a = 0,035$ Å).

- Au-dessous de 395 K, $PtMn_3$ est antiferromagnétique triangulaire comme $RhMn_3$. A 77 K, le moment du manganèse est égal à $3,0 \pm 0,3\ \mu_B$.
- Au-dessus de 395 K, la structure antiferromagnétique devient colinéaire et s'inscrit dans une maille quadratique a, a, 2 a (125, 178)(fig.7).
- Au-delà du point de Néel situé à 480 K, la susceptibilité varie peu avec la température.
- A haute température, $PtMn_3$ se désordonne , puis fond vers 1300°C. Le degré d'ordre S, déterminé par diffraction neutronique est égal à 0,11 à 1000°C (129, 130). S est défini par la relation $S = 1 - \frac{4}{3}\delta$ où δ est le nombre d'atomes de platine ou de manganèse hors de leurs sites préférentiels. La diffraction neutronique se prête particulièrement bien à l'étude de l'ordre dans $PtMn_3$ en raison du rapport $\frac{1}{3}$ entre les longueurs de Fermi du manganèse ($-0,36 \times 10^{-12}$cm) et du platine ($+0,95 \times 10^{-12}$cm) : contrairement à la diffusion des rayons X, les raies de surstructure, sensibles à l'ordre, sont les plus intenses.

TABLEAU IV

$RhMn_3N_x$ - Paramètres de la solution solide

x	Phases cubiques Type AuC_3	Phases hexagonales a	c	$\sqrt[3]{\frac{V_H}{4}}$	Phases cubiques Type perowskite
Mn_3Rh	3,813				
0,05	3,817				
0,10	$3,817_5$	5,445	4,445	3,850	
0,15		5,445	4,446	$3,850_5$	
0,20		5,448	$4,448_5$	$3,852_5$	
0,25		5,453	4,453	3,856	
0,30		5,455	4,454	3,857	3,906
0,40		5,455	4,454	3,857	$3,906_5$
0,50		5,455	4,454	3,857	$3,906_5$
0,60					3,908
0,70					3,920
0,80					$3,926_5$
0,90					3,935
Mn_3RhN					3,936

Indices des raies	h k l	même parité (indépendantes de l'ordre)	parité mixte (sensibles à l'ordre)
Facteurs de structure	F	$f_{Pt} + 3 f_{Mn}$	$S(f_{Pt} - f_{Mn})$
Dans l'état ordonné, S = 1.	par rayons X	F O R T	F A I B L E
	par diff.neutronique	$\underline{0,13 \times 10^{-12}\ cm}$	$\underline{1,31 \times 10^{-12}\ cm}$
Dans l'état désordonné S = 0.	par rayons X	F O R T	0
	par diff.neutronique	$0,13 \times 10^{-12}$ cm	0

Evolution de la transition de $PtMn_3$

Selon Krèn, la température de transition est très sensible aux variations de volume. La structure magnétique colinéaire disparait rapidement lorsque le volume de la maille diminue : c'est ce qui se produit lors de la substitution du manganèse par le fer (131), du platine par le rhodium (127). Inversement, le domaine colinéaire s'étend du fait de la substitution du platine par le manganèse. De telles substitutions présentent l'inconvénient de modifier l'arrangement métallique. L'insertion d'azote provoque également l'augmentation de volume sans affecter l'arrangement métallique MMn_3. L'influence de l'azote sur la transition magnétique de $PtMn_3$ a donc spécialement retenu notre attention .

III - B - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES SYSTEMES $RhMn_3$-$RhMn_3N$ et $PtMn_3$-$PtMn_3N$

1 - $RhMn_3$-$RhMn_3N$

Il n'existe pas de solution solide totale entre $RhMn_3$ et $RhMn_3N$ (59) : une phase hexagonale apparaît au voisinage de la composition $RhMn_3N_{0,20}$, séparée des phases cubiques de type $RhMn_3$ et $RhMn_3N$, par deux domaines biphasés. Les paramètres de $RhMn_3N_{0,2}$ sont a = 5,448 Å , c = $4,448_5$ Å . Le volume élémentaire contient quatre motifs $RhMn_3$. Nous avons défini un paramètre moyen $a' = \sqrt[3]{\frac{Vhex}{4}}$

TABLEAU V

$PtMn_3N_x$ - Paramètres de la solution solide

x	Phases cubiques Type $AuCu_3$		Phases hexagonales			Phases cubiques Type perowskite
	a_T (1)	a_C (2)	a	c	$\sqrt[3]{\frac{V_H}{4}}$	
Mn_3Pt	3,833					
0,01	3,834					
0,02	3,835	3,870				
0,03		3,871				
0,04		3,872				
0,05		3,873				
0,07		3,877				
0,10		3,879	5,483	4,493	3,882	
0,15		3,882	5,486	4,494	3,883	
0,20			5,487	4,497	3,885	
0,25			5,496	4,500	3,890	
0,30			5,503	4,502	3,894	3,920
0,40			5,506	4,503	3,895	3,925
0,50						3,932
0,60						3,943
0,70						3,953
0,80						3,962
0,90						3,969
Mn_3PtN						3,972

(1) : phase triangulaire

(2) : phase colinéaire

pour faciliter la comparaison des phases hexagonales et des phases cubiques : des discontinuités importantes de volume accompagnent les changements structuraux (fig. 8 et tab. IV)

Les différents domaines structuraux s'établissent comme suit :

$0 \leqslant x \leqslant 0,05$: cubique, de type $AuCu_3$

$0,05 < x \leqslant 0,10$: biphasé : cubique type $AuCu_3$ + hexagonal

$0,10 < x \leqslant 0,25$: hexagonal

$0,30 \leqslant x \leqslant 0,50$: biphasé : hexagonal + cubique type perowskite

$0,5 < x < 1,00$: cubique type perowskite

2 - $\underline{PtMn_3}$ - $\underline{PtMn_3N}$

Cette solution solide présente des caractéristiques analogues. Toutefois, comme le montre la figure 8, il se produit un accroissement brutal de 0,035 Å du paramètre cubique à la composition $PtMn_3N_{0,025}$: cette anomalie signifie que la transition antiferromagnétique triangulaire $\rightleftharpoons$ antiferromagnétique colinéaire se situe à la température ambiante pour cette composition (tab. V).

Les différents domaines structuraux sont :

$0 \leqslant x \leqslant 0,10$: cubique de type $AuCu_3$

$0,10 < x < 0,15$: biphasé : cubique de type $AuCu_3$ + hexagonal

$0,15 < x \leqslant 0,30$: hexagonal

$0,30 < x \leqslant 0,40$: biphasé : hexagonal + cubique de type perowskite

$0,4 < x \leqslant 1,00$: cubique de type perowskite

3 - Etude structurale des phases hexagonales

a - Analyse par diffraction des rayons X

L'étude cristallographique a été effectuée au diffractomètre sur un échantillon de poudre de $RhMn_3N_{0,20}$ (tab. VI). La structure, groupe d'espace P6/3mmc , correspond à un empilement compact des plans MMn_3 ordonnés (fig. 9). Le rapport c/a de $RhMn_3N_{0,20}$ égal à $0,816_6$ est précisément celui de l'empilement compact idéal ; $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,816_5$ (59).

b - Analyse par diffraction neutronique

Son but est d'établir la position des atomes d'azote et leur ordre éventuel. Les atomes, en faible teneur, sont difficilement décelables par

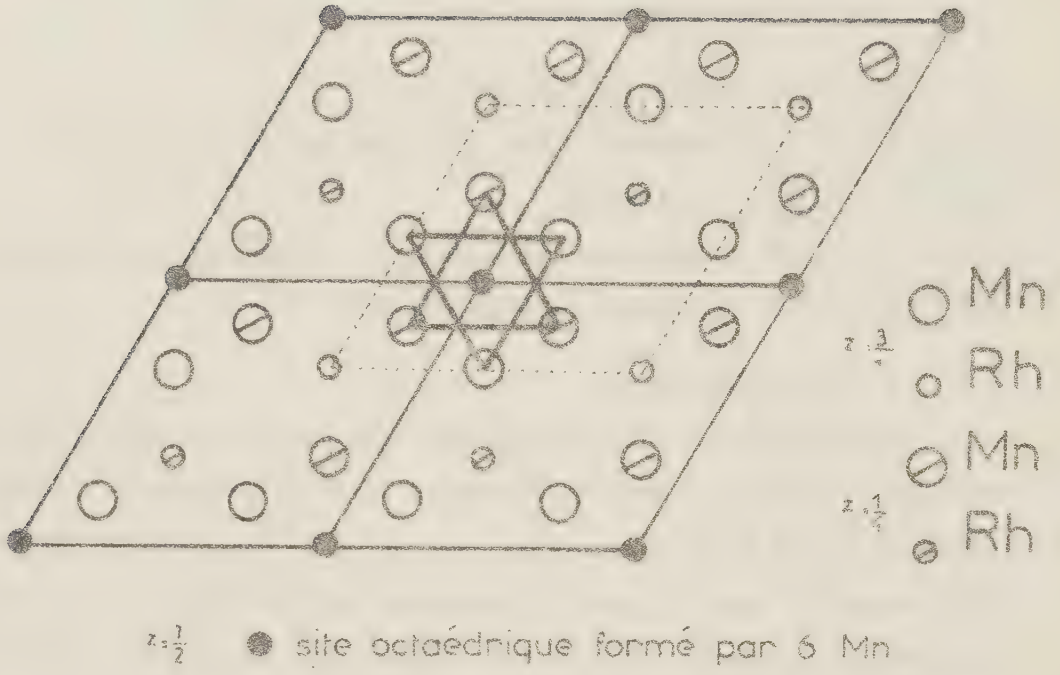


Fig. 9 - $RhMn_3N_{0,20}$: Projection suivant l'axe [001] de la structure hexagonale.

Indexation du cliché de poudre de $Mn_3RhN_{0,2}$

h k l	n	θ°	$d^{-2} \times 10^2$ Å	Ical	Iobs
1 0 0	6	12,20	4,772 6	24	
0 0 1	2	12,55	5,058 4	0	0
1 0 1	12	17,40	9,543 2	80	64
1 1 0	6	20,81	13,471 5	37	40
2 0 0	6	24,42	17,358 4	94	75
1 1 1	12	24,63	18,325 1	0	0
0 0 2	2	25,80	20,017 6	105	110
2 0 1	12	27,66	24,706 1	260	220
1 0 2	12	28,76	27,431 2	8,9	10
2 1 0	12	32,87	33,690 0	4,6	faib
1 1 2	12	34,18	36,490 0	17	20
2 1 1	24	35,78	38,173 5	26	21
3 0 2	12	36,73	40,416 3	55	50
3 0 0	6	37,98	45,480 2	8,5	7,5
0 0 3	2	40,75	45,480 7	0	0
3 0 1	12	43,16	50,253 3	9,5	11
1 0 3	12	44,09	51,670 2	5,5	5
2 2 0	6	45,28	53,893 4	60	50
3 1 0	12	47,70	58,273 2	2,5	faib
1 1 3	12	48,00	58,944 5	0	0
2 1 1	12	48,92	60,637 7	10,2	9,5
3 0 2	12	50,42	63,439 8	100	100
2 0 3	12	55,13	71,848 6	12,8	13
3 1 1	24	56,42	74,098 7	104	97
2 2 2	12	58,10	76,901 1	98	90
2 1 3	24	59,10	78,585 3	5,9	5
4 0 1	12	60,50	80,855 5	18,5	19
3 1 2	24	63,41	85,365 2	5,5	7
0 0 4	2	63,80	85,904 3	0	0
1 0 4	12	66,97	90,373 7	20	17
3 2 0	12	68,23	92.061 1	34,5	30
3 0 3	12	70,07	94.326 2	34	35
3 2 1	24				
4 0 2	12				
1 1 4	12				
4 1 0	12				

La raie $\frac{203}{311}$ est choisie pour référence.

TABLEAU VI

diffraction des rayons X. Sur les clichés de diffraction neutronique, il n'apparaît aucune raie supplémentaire caractéristique d'une surstructure (132). La mesure des intensités des raies nucléaires, dans l'état paramagnétique, a montré que l'azote occupe de façon désordonnée les sites octaédriques constitués par six atomes de manganèse (tab. VIII) ; les autres sites octaédriques, trois fois plus nombreux, constitués par deux atomes de rhodium et quatre atomes de manganèse, ne sont jamais occupés par l'azote : c'est là un fait général valable également dans les perowskites.

Les caractéristiques suivantes définissent la maille hexagonale de $RhMn_3N_{0,20}$.

Groupe d'espace P6/3mmc (Type $D0_{19}$)

$a = 5,448$ Å	Mn : 6 h $(x = \frac{1}{3})$
$c = 4,448_5$ Å	Rh : 2 c
$c/a = 0,816_6$	N : 2 a

III - C - ETUDE MAGNETIQUE DES SYSTEMES $RhMn_3$-$RhMn_3N$ et $PtMn_3$-$PtMn_3N$

Trois points ont retenu notre attention :

1 - Influence de l'insertion de l'azote sur la transition de $PtMn_3$

L'insertion d'azote dans $PtMn_3$ entraîne un abaissement rapide de la température de transition et une faible augmentation de la température de Néel (fig. 10). Le domaine d'existence plus étendu de la structure colinéaire a facilité l'étude par diffraction neutronique, ce qui a permis de préciser la variation du moment magnétique à la transition (133, 134).

Dans le composé $PtMn_3N_{0,025}$ le moment magnétique du manganèse passe de $3,5 \pm 0,2\ \mu_B$ à $4,5 \pm 0,2\ \mu_B$ au cours de la transformation A F triangulaire $\longrightarrow$ A F colinéaire. De plus, l'insertion d'azote augmente considérablement l'hystérèse thermique de la transition : de l'ordre de 15° dans $PtMn_3$ elle atteint 150°C dans $PtMn_3N_{0,045}$ (fig. 11).

TABLEAU VII - $\frac{RhMn_3}{PtMn_3}$: Résultats de la diffraction neutronique dans l'état paramagnétique

h k l	F_{hkl}^2 obs.	F_{hkl}^2 calcul.			F_{hkl}^2 obs.	F_{hkl}^2 calcul.		
		A	B	C		A	B	C
$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	$<0,02$	0	0	0,07	$<0,01$	0	0	0,11
1 0 0	$0,19 \pm 0,10$	0,92	0,34	0,34	$0,56 \pm 0,10$	1,72	0,71	0,71
0 0 1	$<0,19$	0	0	0	$<0,15$	0	0	0
1 0 1	$2,76 \pm 0,05$	2,76	2,76	2,76	$5,15 \pm 0,20$	5,15	5,15	5,15
1 1 0	$5,23 \pm 0,15$	3,68	5,27	5,27	$9,72 \pm 0,30$	6,86	9,55	9,55
2 0 0	$0,76 \pm 0,2$	0,73	0,73	0,73	$0,30 \pm 0,20$	0,36	0,36	0,36
1 1 1	$<0,11$	0	0	0	$<0,09$	0	0	0
0 0 2	$1,83 \pm 0,05$	1,79	1,79	1,79	$<0,60$	0,53	0,53	0,53
2 0 1	$0,48 \pm 0,30$	0,69	0,69	0,69	$<0,11$	0,05	0,05	0,05
1 0 2	$1,95 \pm 0,20$	0,92	1,79	1,79	$2,64 \pm 0,40$	1,72	3,17	3,17
2 1 0	$0,46 \pm 0,20$	0,92	0,34	0,34	$1,02 \pm 0,50$	1,72	0,71	0,71
1 1 2	$2,32 \pm 0,20$	3,68	2,38	2,38	$4,42 \pm 0,40$	6,86	4,62	4,62
2 1 1	$2,40 \pm 0,30$	2,76	2,76	2,76	$4,49 \pm 0,50$	5,15	5,15	5,15
	← $RhMn_3$ à 685 K →				← $PtMn_3$ à 555 K →			

A : occupation désordonnée par l'azote des 2 types de sites octaédriques Mn_6 et Mn_4Rh_2

B : occupation désordonnée dans les sites octaédriques Mn_6

C : surstructure à la suite d une occupation ordonnée des octaèdres Mn_6

2 - Caractéristiques magnétiques des phases hexagonales

Les phases hexagonales $RhMn_3N_{0,20}$ et $PtMn_3N_{0,25}$ sont antiferromagnétiques, les points de Néel se situent respectivement à 670 K et 540 K. Leurs structures antiferromagnétiques sont toutes deux triangulaires (fig. 7) mais présentent la différence déjà rencontrée en symétrie cubique à propos de $GaMn_3N$ (symétrie cubique Γ_{5g} ; fig. 3 a) et de RMn_3 (symétrie cubique Γ_{4g} ; fig. 3 b). Le passage de l'une à l'autre des structures s'obtient par rotation de 90°. Le moment magnétique du manganèse est légèrement plus élevé dans la phase au rhodium $3,7 \pm 0,3 \mu_B$ que dans la phase au platine $3,5 \pm 0,3 \mu_B$ (132).

3 - Comportement magnétique singulier dans les perowskites au rhodium

Un comportement magnétique singulier a été observé dans les perowskites au rhodium , déficitaires en azote au voisinage de la composition $RhMn_3N_{0,80}$: à la température ambiante , ce composé est "ferromagnétique" avec un point de Curie vers 400 K. Refroidi dans l'azote liquide, l'aimantation disparaît et ne réapparaît qu'après un traitement thermique à une température supérieure au point de Curie . Ces composés ont fait l'objet d'un dépôt de brevet auprès de l'ANVAR (135).

4 - Les perowskites au platine ne présentent aucune aimantation spontanée.

Conclusion

L'insertion d'azote dans les mailles cubiques $RhMn_3$ et $PtMn_3$ de type $AuCu_3$ conduit à une modification du mode d'empilement des plans MMn_3 (M = Rh , Pt) : de l'arrangement cubique à faces centrées ABCA , les plans adoptent l'arrangement hexagonal compact ABA pour une teneur en azote d'environ 20 %. Ces changements de structure cristalline traduisent les perturbations des interactions entre plans au moins seconds voisins.

En l'absence d'azote, de tels effets peuvent s'observer sur des composés purement métalliques. Citons parmi les composés de la série du manganèse $GeMn_3$ (136, 137) , $SnMn_3$ (I38) , $GaMn_3$ (I39). Cette étude

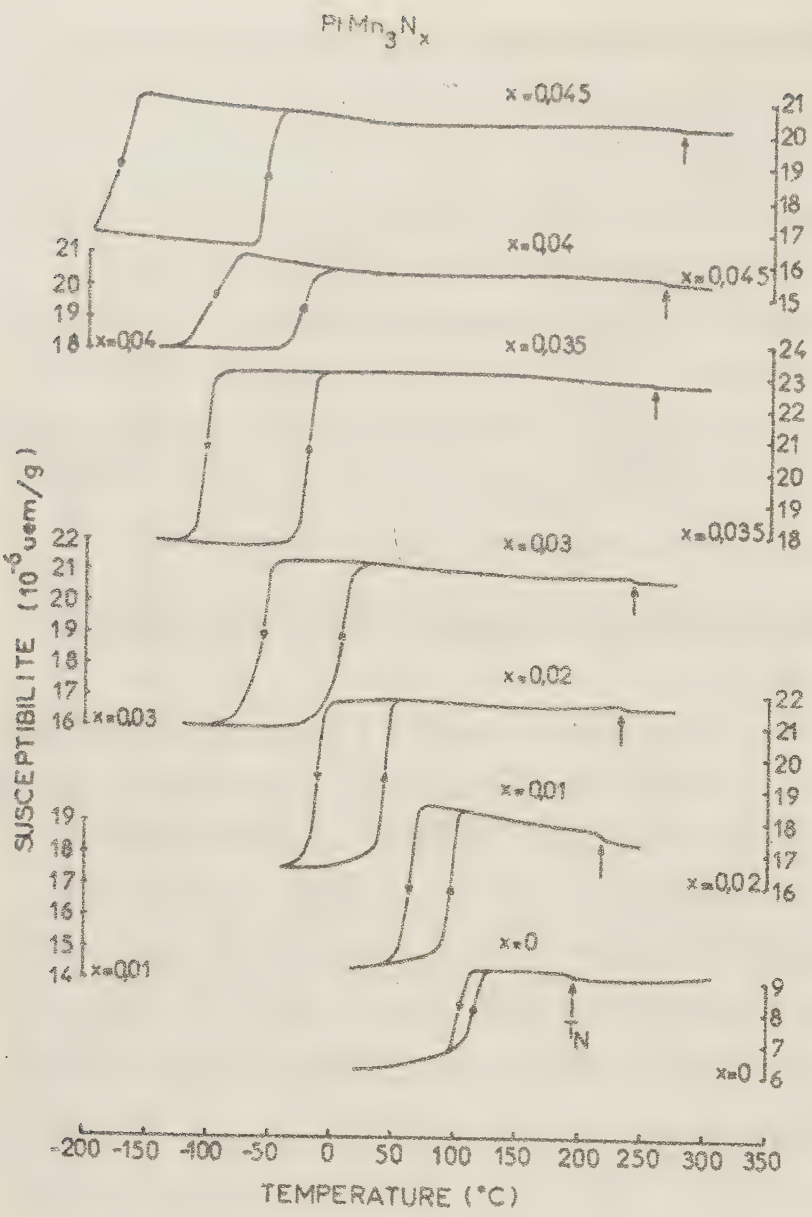


Fig. 11 - $PtMn_3N_x$: variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

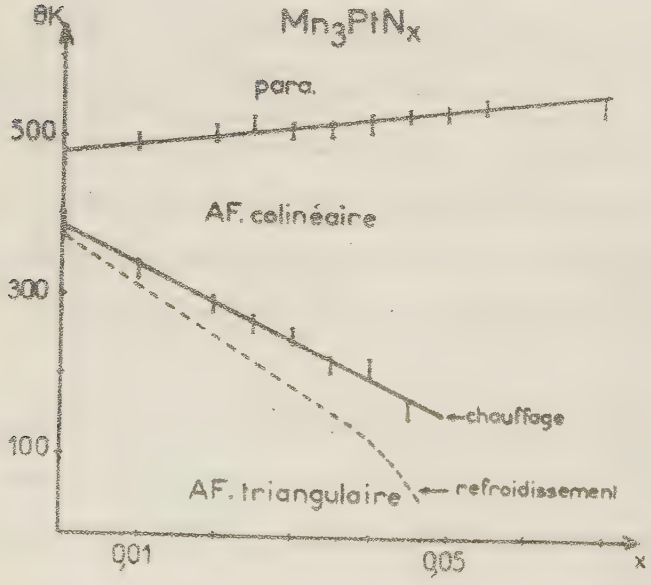


Fig. 10 - $PtMn_3N_x$: variation des températures de transition en fonction de la teneur en azote.

montre clairement que l'effet de l'azote dans les changements de symétrie des solutions solides $RhMn_3N_x$ et $PtMn_3N_x$ est principalement de nature électronique.

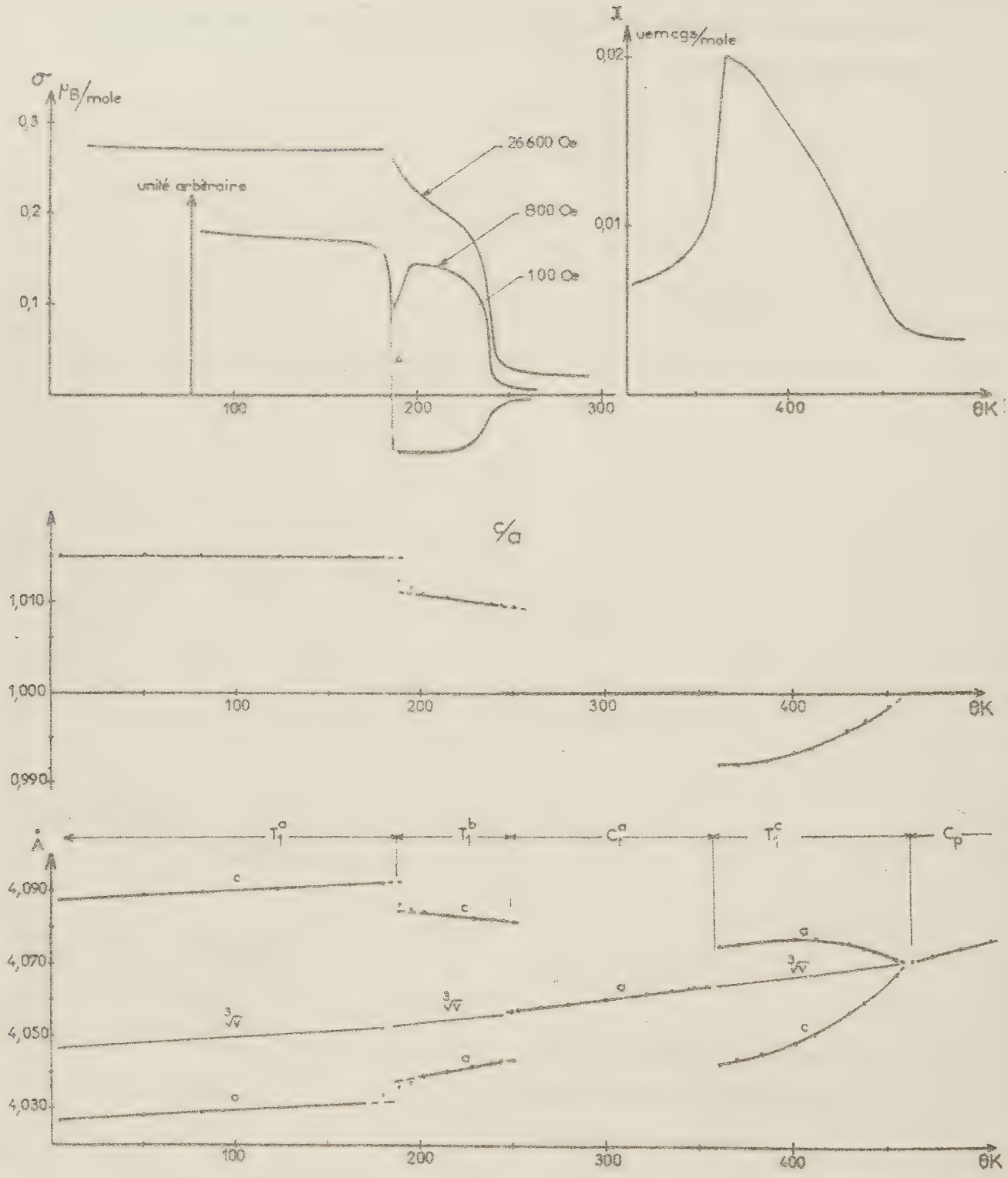


Fig. 12 - $SnMn_3N$ - Variation des propriétés magnétiques et cristallographiques en fonction de la température.

CHAPITRE IV

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE NOUVELLES PEROWSKITES MMn_3N OU M EST UN ELEMENT A CARACTERE METALLOIDIQUE

IV - A - PROPRIETES PHYSIQUES DE $SnMn_3N$

Le composé $SnMn_3N$ s'obtient par réaction de diffusion dans l'état solide d'un mélange sous forme divisée d'étain, de nitrure de manganèse et de manganèse. Le traitement thermique s'effectue à 500°C, sous vide.

IV-A-1 - Etude cristallographique

1 - A température ambiante

$SnMn_3N$ a une structure cubique. Le paramètre vaut $a = 4,060 \pm 0,000_5$ Å.

2 - A basse température (fig. 12)

A 4,2 K, le composé est quadratique : $a = 4,027$ Å $c/a = 1,015_2$

$c = 4,088$ Å

La maille quadratique contient un seul groupement formulaire : elle est du type T_1. Au-dessus de 4,2 K, le rapport c/a varie lentement jusqu'à $\Theta_{T_1} = 186$ K, où il subit une première discontinuité : c/a passe de 1,015 à 1,011 sur un intervalle de l'ordre de 20°. Dans la zone de transition, les raies de diffraction X conservent la même largeur ce qui suggère un passage progressif plutôt qu'un mélange des deux formes quadratiques. A $\Theta_{T_2} = 237 \pm 2$ K, la maille devient brusquement cubique : le rapport c/a passe de 1,009 à 1 (55 a). Nous appellerons T_1^a, T_1^b et

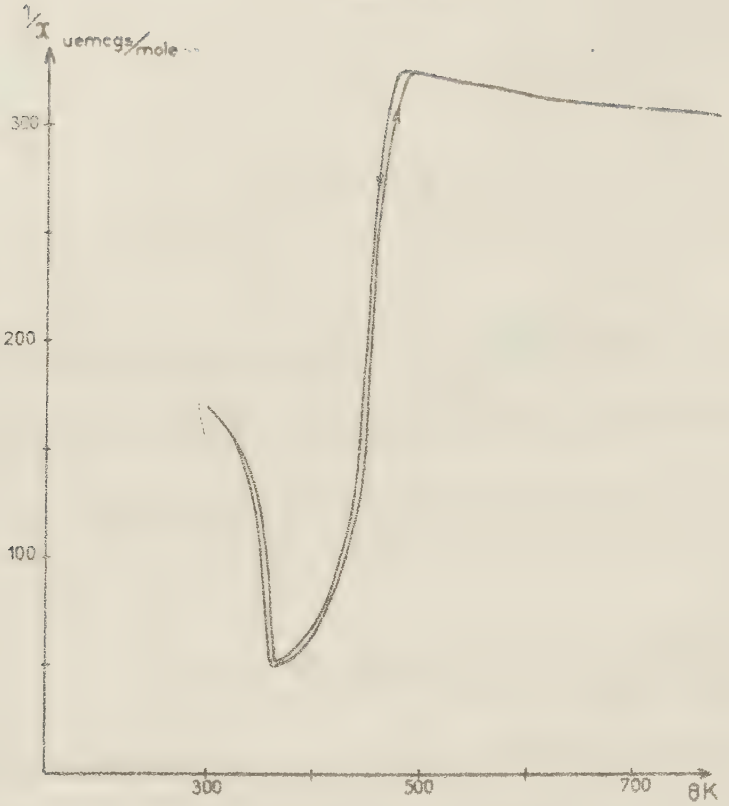


Fig. 13 - $SnMn_3N$: Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

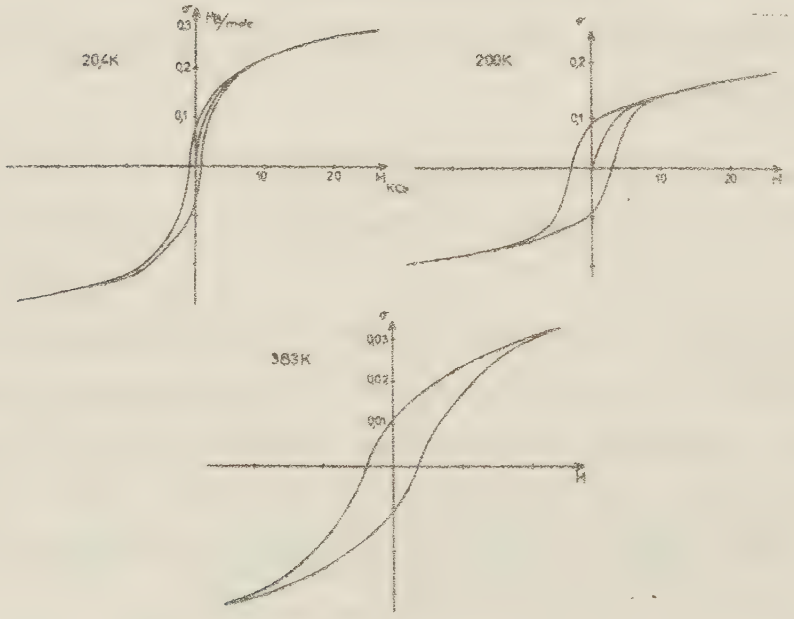


Fig. 14 - $SnMn_3N$: Cycles d'hystérésis à 20, 4 K , 200 K et 383 K.

C_1 respectivement les deux formes quadratiques et la forme cubique et Θ_{T_1} et Θ_{T_2} les deux transitions $T_1^a \underset{}{\overset{\Theta T_1}{\rightleftharpoons}} T_1^b$, $T_1^b \overset{\Theta T_2}{\rightleftharpoons} C_1$.

3 - Au-dessus de la température ambiante (fig. 12)

$SnMn_3N$ subit une nouvelle déformation à $\Theta_{T_3} = 357 \pm 3$ K : la structure devient quadratique de type T_1, mais cette fois avec un rapport $c/a < 1$.

à 357 K : $a = 4,073$ Å $\quad c/a = 0,993$

$c = 4,043$ Å

Le rapport c/a de la nouvelle maille quadratique, appelée T_1^c, augmente ensuite régulièrement jusqu'à $\Theta_{T_4} = 465$ K où la symétrie redevient cubique.

4 - Variation de volume aux changements de structure

Au cours de ces diverses transitions, les variations de volume sont pratiquement nulles, à la précision des mesures ($\Delta a = 0,000_5$ Å)

En résumé, $SnMn_3N$ présente quatre transitions séparant cinq domaines distincts :

$$T_1^a \underset{\Theta_{T_1}}{\rightleftharpoons} T_1^b \underset{\Theta_{T_2}}{\rightleftharpoons} C_1 \underset{\Theta_{T_3}}{\rightleftharpoons} T_1^c \underset{\Theta_{T_4}}{\rightleftharpoons} C_2$$

186 K 237 K 357 K 465 K

$c/a > 1$ $\quad c/a > 1$ $\quad c/a < 1$

IV-A-2 - Analyse magnétique

1 - Analyse thermomagnétique (fig. 12)

$SnMn_3N$ présente à basse température une aimantation spontanée qui disparaît brusquement à 237 K : la chute d'aimantation correspond à la transition $T_1^b \underset{\Theta_{T_2}}{\rightleftharpoons} C$. Il ne s'agit donc pas d'un point de Curie. Une anomalie caractérisée par une diminution de l'aimantation intervient au passage $T_1^a \underset{\Theta_{T_1}}{\rightleftharpoons} T_1^b$.

Il faut noter que sous un champ suffisamment faible de l'ordre de 100 Oe, l'aimantation s'inverse au passage de la transition précédente Θ_{T_1} :

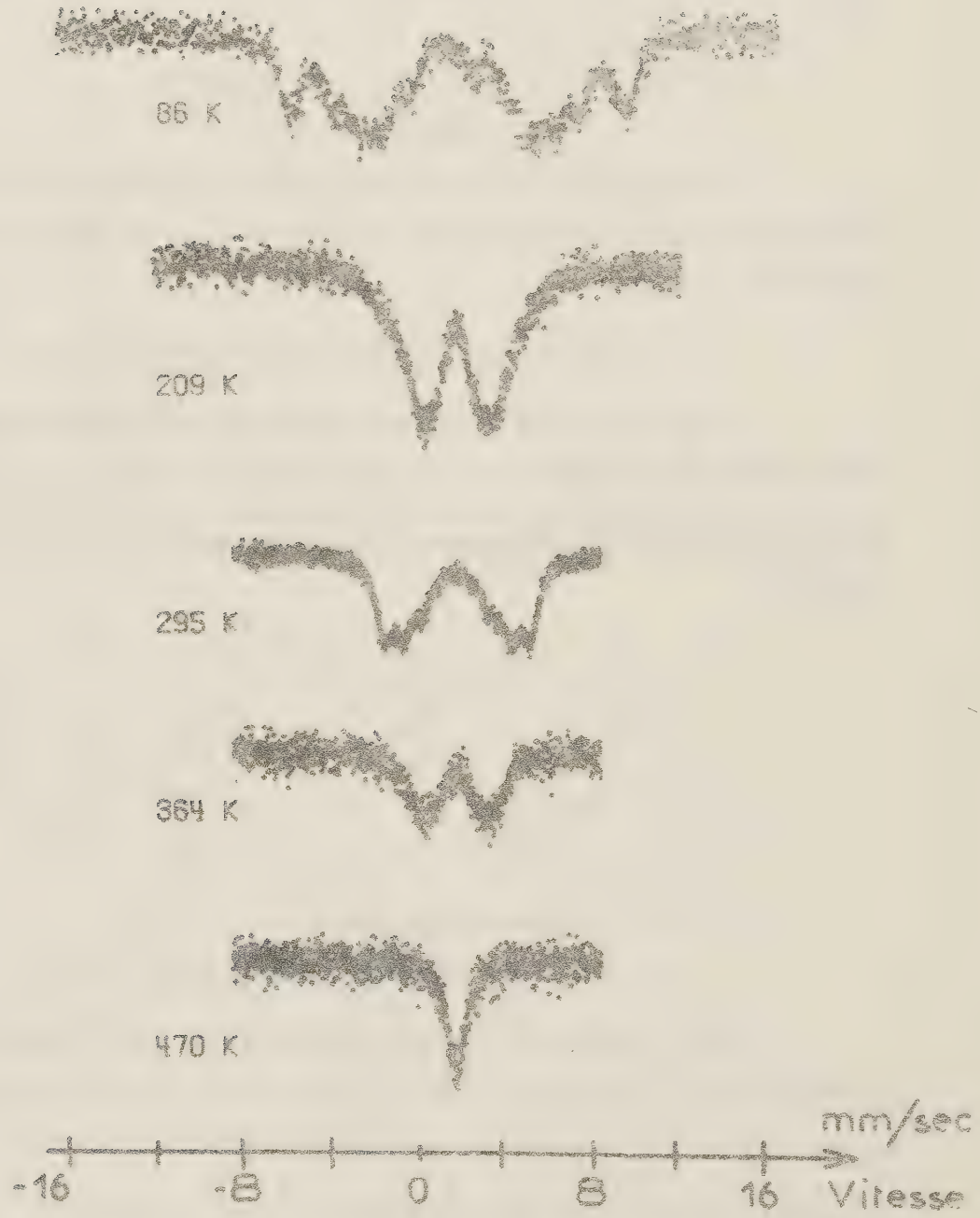


Fig. 15 - $SnMn_3N$: Spectres Mossbauer à différentes températures.

l'échantillon subit une force de répulsion. La répulsion dans le champ s'explique aisément si le champ appliqué est inférieur au champ d'anisotropie (55 a).

2 - Mesure de l'aimantation

L'aimantation à saturation est faible. L'extrapolation sur la base d'une loi en $\frac{1}{H}$ conduit à $0,31_2 \mu_B$/mole. Les cycles d'hystérésis réalisés à 20,4 K ($T_1{}^a$) et 200 K ($T_1{}^b$) (fig. 14) mettent en relief une grande dureté magnétique dans le domaine $T_1{}^b$ et confirment la différence de comportement magnétique de part et d'autre de la transition Θ_{T_1} déjà caractérisée par une inversion de l'aimantation.

3 - Etude de la susceptibilité magnétique

a - Domaine paramagnétique

Au-dessus de Θ_{T_4} = 465 K, $SnMn_3N$ présente une susceptibilité pratiquement constante avec la température. Le paramagnétisme de $SnMn_3N$ est donc essentiellement dû aux électrons libres (fig. 13).

b - Domaine antiferromagnétique

Une augmentation importante de la "susceptibilité" marque le passage de la forme cubique à la forme quadratique $T_1{}^c$. Un cycle d'hystérésis réalisé à 383 K montre que dans ce domaine, l'aimantation ne varie pas linéairement avec le champ mais correspond à la somme de deux termes : $\sigma = \sigma_0 + \chi H$ où $\sigma_0 \simeq 0,015 \mu_B$/mole représente une très faible composante ferromagnétique (fig. 14).

IV-A-3 - Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle des transitions de $SnMn_3N$ met en évidence, lorsque la température croît , de faibles effets endothermiques nettement inférieurs à ceux des transitions du premier ordre des perowskites déjà étudiées (M = Ga, Zn, Cu). L'effet thermique à la transition Θ_{T_2} est particulièrement faible.

IV-A-4 - Etude par diffraction neutronique

Les nombreuses modifications cristallographiques et magnétiques laissent présager des structures magnétiques complexes. L'analyse par

TABLEAU VIII

Sn_3Mn_3N - Paramètres des spectres Mossbauër

Domaine	Température Θ_K	Champ hyperfin Koe	Déplacement isomérique* mm/sec	Largeur à mi-hauteur mm/sec
T_l^a	86	111.2 ± 0.2 63.5 ± 0.2	1.858 ± 0.010	1.38 ± 0.03
T_l^b	209	29.4 ± 0.1	1.877 ± 0.008	1.59 ± 0.02
C_t^a	236	51.8 ± 0.1	1.853 ± 0.008	1.12 ± 0.02
	258	49.8 ± 0.3	1.892 ± 0.022	1.22 ± 0.07
	265	49.3 ± 0.1	1.836 ± 0.007	1.03 ± 0.02
	295	47.8 ± 0.1	1.845 ± 0.004	1.08 ± 0.01
T_l^c	352	26.6 ± 0.2	1.839 ± 0.013	1.45 ± 0.04
	364	27.2 ± 0.2	1.798 ± 0.010	1.03 ± 0.03
	385	26.8 ± 0.3	1.788 ± 0.020	0,90 ± 0.06
C_p	470	0	1.778 ± 0.007	1.01 ± 0.02

* par rapport à $BaSnO_3$.

diffraction neutronique apporte dès à présent quelques résultats (140) :

- à basse température, la structure magnétique serait de type sinusoïdal. Une composante sinusoïdale, de vecteur de propagation $\vec{k}$, module les moments portés pour les atomes de manganèse en position 1 et 2 (plan (002)) alors que le moment du manganèse 3 (plan (001)) est constant. Les spins sont dirigés suivant l'axe c.

$$\vec{\mu}_1 = \vec{c}_1 + \vec{c}_1 \sin \frac{2\pi}{k} c \quad \text{avec} \quad c_1 \simeq c_1 \simeq \frac{c_3}{2} = 1,75 \mu_B$$

$$\vec{\mu}_2 = \vec{c}_1 - \vec{c}_1 \sin \frac{2\pi}{k} c$$

$$\vec{\mu}_3 = -\vec{c}_3$$

Le vecteur k varie avec la température, passant de 0,205 c à 77 K à 0,175 c à 200 K.

- à la température ambiante la structure est antiferromagnétique du type triangulaire.

- au-dessus de la température ambiante, la structure magnétique dans la forme quadratique T_1^c n'est pas déterminée actuellement.

- au-delà de Θ_{T_4}, $SnMn_3N$ est paramagnétique.

IV-A-5 - Analyse de $SnMn_3N$ par spectrométrie Mössbauër

L'effet Mossbauër apporte des renseignements complémentaires sur les transitions de $SnMn_3N$: l'étude du noyau ^{119} Sn a permis de suivre l'évolution du champ hyperfin transféré et du déplacement isomérique. En effet, l'isotope ^{119} Sn émet un rayonnement γ qui remplit les conditions d'énergie de la spectrométrie Mossbauër (énergie de recul négligeable vis-à-vis de l'énergie de transition γ). La source constituée de $BaSnO_3$ possède deux niveaux excités émettant respectivement des rayonnements d'énergie $\gamma_1 = 63,2$ K e v et $\gamma_2 = 23,8$ K e v. Le compteur est réglé sur le rayonnement γ_2 qui représente le retour au niveau stable.

La figure 51 représente les spectres réalisés dans chacun des domaines magnétiques de $SnMn_3N$ (141).

1 - Domaine paramagnétique

Le spectre se compose d'une raie unique : l'effet quadripolaire sur le site de l'étain est nul.

2 - Domaines présentant un ordre magnétique

Les spectres dans chacun de ces domaines montrent une structure hyperfine. Dans les domaines T_1^c , C_t^a antiferromagnétique, T_1^b les spectres se composent de six raies alors que celui du domaine T_1^a montre deux spectres d'égale intensité, constitués chacun de six raies. Ce dernier résultat souligne l'existence de deux types d'environnement de manganèse autour de l'étain.

L'exploitation de ces spectres conduit à remarquer d'importantes discontinuités du champ hyperfin aux transitions cristallographiques et magnétiques de $SnMn_3N$ (tab. VIII).

IV - B - PROPRIETES PHYSIQUES DE $SbMn_3N$

Le composé $SbMn_3N$ a une stabilité supérieure à la plupart des nitrures perowskites du manganèse. Il peut être porté à 900°C sans perte d'azote.

IV-B-1 - Propriétés cristallographiques

1 - A température ambiante

$SbMn_3N$ est quadratique de type T_1 avec un rapport $c/a > 1$

$a = 4,180$ Å $\quad c/a = 1,023_9$

$c = 4,280_5$ Å

2 - En fonction de la température

A 4,2 K la phase est quadratique. Le rapport $\frac{c}{a}$ diminue lentement lorsque la température s'élève. Brusquement à 360 K, le rapport $\frac{c}{a}$ s'abaisse : la structure devient cubique. La discontinuité du rapport $\frac{c}{a}$ et l'augmentation de volume ($\Delta\sqrt[3]{V} = 0,005$ Å) montrent qu'il s'agit d'une transition du premier ordre (55 a) (fig. 16).

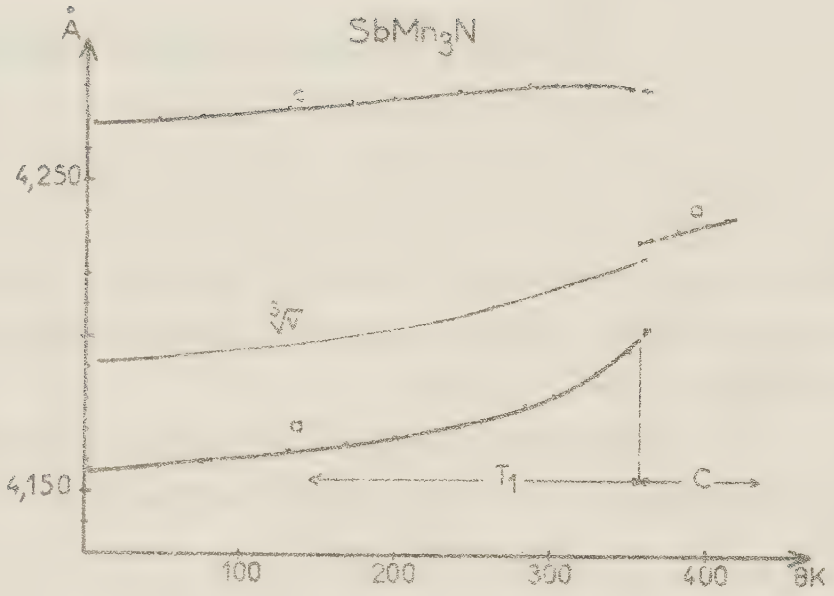


Fig. 16 - $SbMn_3N$: Variation des paramètres avec la température.

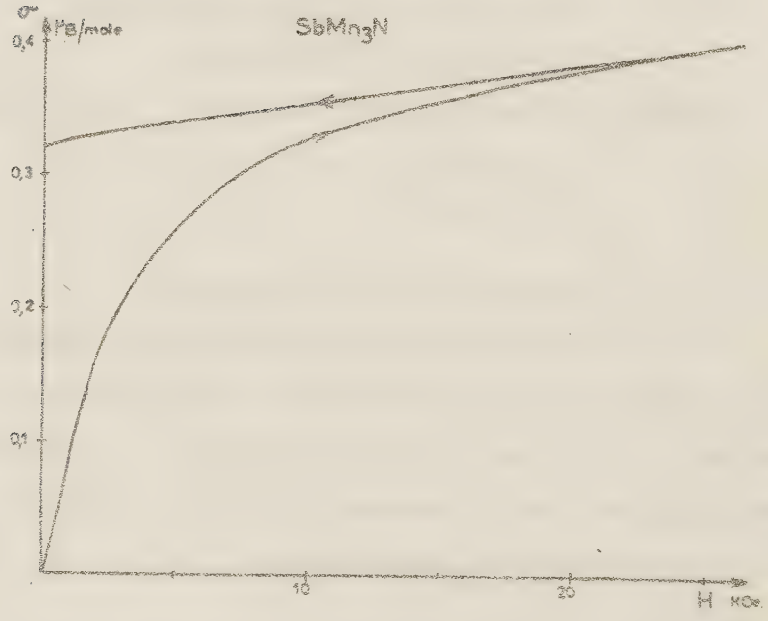


Fig. I7 - $SbMn_3N$: Variation de l'aimantation en fonction du champ à 20, 4 K.

4, 2 K

$a = 4,157$ Å $\quad c/a = 1,026$

$c = 4,268$ Å

360 K

T_1 ⟵ ⟶ Cubique

$a = 4,201$ Å $\quad c/a = 1,0178$ $\quad a = 4,232$ Å

$c = 4,277$ Å $\quad \sqrt[3]{V} = 4,227$ Å

IV-B-2 - Propriétés magnétiques

$SbMn_3N$ présente une aimantation spontanée. Le moment à saturation est égal à $0,41_7$ μ_B/mole. L'aimantation rémanente sur un échantillon de poudre ($0,32$ μ_B/mole) est très importante vis-à-vis du moment à saturation (fig. I7). A $\Theta_T = 360$ K , l'aimantation s'abaisse brutalement . Au-delà de cette température, $SbMn_3N$ est paramagnétique (fig. 25).

IV-B-3 - Etude thermique

L'analyse thermique différentielle met en évidence un effet endothermique important lorsque la température croît, associé à la transition $T_1 \rightleftharpoons$ cubique.

IV-B-4 - Structure magnétique

La structure magnétique de $SbMn_3N$ s'inscrit dans une maille quadratique double, de paramètres a, a, 2 c (a et c étant les paramètres de la maille chimique)(140). L'arrangement non colinéaire des spins est représenté par la figure 18.

Les moments valent respectivement :

Mn_I , $Mn_{II} = 4,3$ μ_B ↗ composante selon $[001]$: $1,3$ μ_B

↘ composante dans le plan (001) : $4,1$ μ_B

$Mn_{III} = 0,3$ μ_B

En résumé, le composé $SbMn_3N$ présente à 360 K une transition du premier ordre qui se traduit par une chute brutale de l'aimantation et un changement brusque de la symétrie : T_1 (c/a 1) $\rightleftharpoons$ cubique.

IV - C - PROPRIETES PHYSIQUES DE $GeMn_3N$

Le composé $GeMn_3N$ se prépare par diffusion dans l'état solide d'un mélange intime de nitrure de manganèse, de germanium et de manganèse. La température de recuit ne doit pas excéder 650°C pour ne

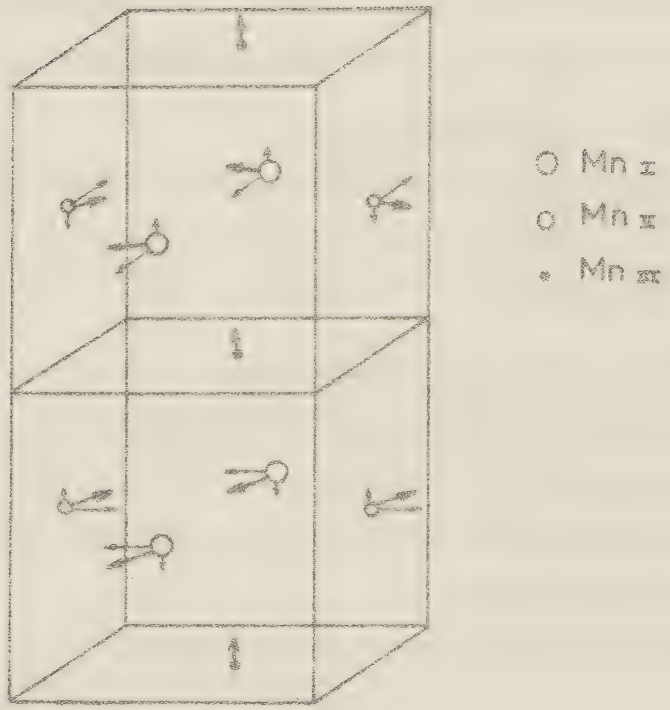


Fig. 18 - $SbMn_3N$ - Structure magnétique

pas entraîner une sous-stoechiométrie en azote.

IV-C-1 - Etude cristallographique

1 - A la température ordinaire

$GeMn_3N$ est de structure quadratique (symbole T). La maille contenant quatre groupements formulaires a été appelée T_4 par analogie avec la désignation T_1 déjà rencontrée. La structure T_4, déterminée par Boller (fig. I9) sur $AsCr_3N$ (87) résulte d'une disposition alternée des octaèdres Mn_6N le long d'un axe d'ordre 4 ; ces octaèdres ayant tourné dans un sens, puis dans l'autre, d'un angle de l'ordre de 15°. L'arrangement des atomes métalliques de type Cu_3Au dans la perowskite cubique est du type U_3Si en structure T_4. Les paramètres a et c de la maille T_4 s'écrivent : $a = a'\sqrt{2}$ et $c \simeq 2\,a'$ où a' représente le paramètre d'une maille cubique contenant un groupement formulaire $GeMn_3N$ (fig. 19) :

$$a = 5,423\ \text{Å}$$
$$c = 8,130\ \text{Å}$$

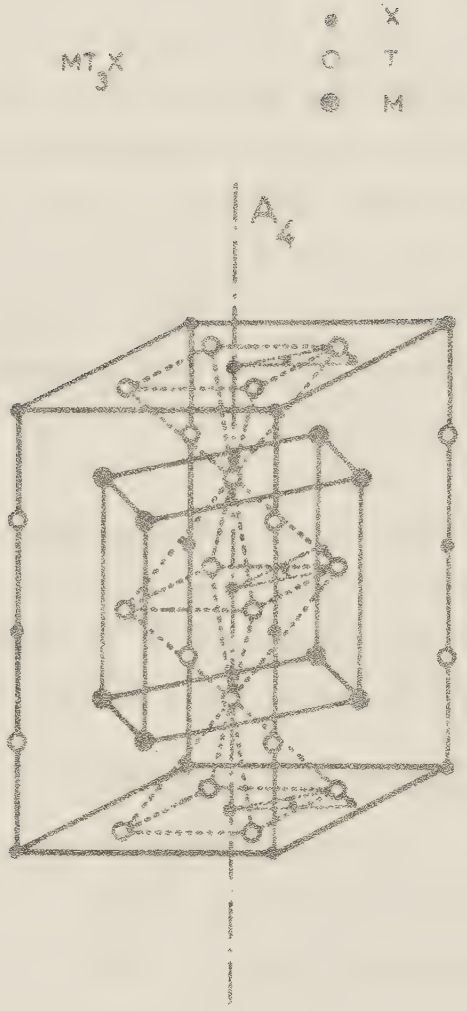
L'angle de rotation des octaèdres qui correspond à $15° \pm 0°,5$ à 300 K , se traduit par le coefficient x_T lié au déplacement des atomes de manganèse Mn_I (fig. 38). A 300 K, le coefficient x_T vaut $0,18_5 \pm 0,00_3$. Notons que la rotation est nulle pour $x_T = 0,250$.

2 - Evolution thermique de la structure quadratique T_4

A 4, 2 K , le composé $GeMn_3N$ présente la même structure quadratique de type T_4 . Les paramètres sont :

$$a = 5,374\ \text{Å}$$
$$c = 8,134\ \text{Å}$$

La rotation des octaèdres est plus importante qu'à 300 K. Le coefficient x_T vaut $0,17_3 \pm 0,00_3$, ce qui correspond à une rotation de $17° \pm 0,05$. De 4, 2 K jusqu'à 510 K, la structure quadratique T_4 se maintient. Au-dessus de 529 K, la structure devient cubique. Dans un étroit domaine, de l'ordre de 15°, il apparaît simultanèment les formes quadratiques T_4 , T_1 et la forme cubique (fig. 20). Il ne nous a pas été possible d'observer séparément la phase T_1 dans la zone de transition en raison du faible intervalle de température de cette zone et du gradient thermique sur l'échantillon.



maille type C de paramètre a inscrite dans la maille de type T_4 particulière ($A = a\sqrt{2}$ $C = 2a$, $x = 0{,}25$)

Fig. 19 - Maille cubique inscrite dans une maille de type T_4.

3 - Analyse des distances interatomiques

Le passage de la structure cubique à la structure T_4 modifie fortement les distances interatomiques.

Structure	Distances Ge-Mn			Distances Mn-Mn		Distances Mn-N	
	Ge			Mn_I		N	
	Mn_I	Mn_{II}^-	Mn_I^+	Mn_I	Mn_{II}	Mn_I	Mn_{II}
T_4 , 4, 2 K	2, 421	2, 688	3, 211	2, 812	2, 844	1, 988	2, 031
T_4, 300 K	2, 479	2, 712	3, 157	2, 807	2, 841	1, 981	2, 033
Pour une maille cubique de même volume à 300 K	2, 765			2, 765		1, 955	

La structure T_4 de $GeMn_3N$ comparée à une maille perowskite cubique de même volume se caractérise par les points suivants :

- le nombre des premiers voisins manganèse du germanium est modifié. Par rapport à la structure cubique où l'élément M a les douze voisins de l'empilement compact, en structure T_4 , quatre atomes de manganèse en position tétraédrique se sont rapprochés fortement du germanium alors que quatre distances sont nettement augmentées (tableau ci-dessus)
- les distances manganèse-manganèse sont plus grandes en structure T_4 que dans la maille cubique hypothètique de même volume.

IV-C-2 - Analyse magnétique

1 - Analyse thermomagnétique dans le domaine T_4

$GeMn_3N$ présente une aimantation spontanée dans tout le domaine d'existence de la forme T_4. L'aimantation à saturation n'est pas atteinte sous un champ de 26.500 Oe (fig. 22). Une extrapolation à 0 K et à champ infini conduit à un moment de 0, 79 μ_B/mole.

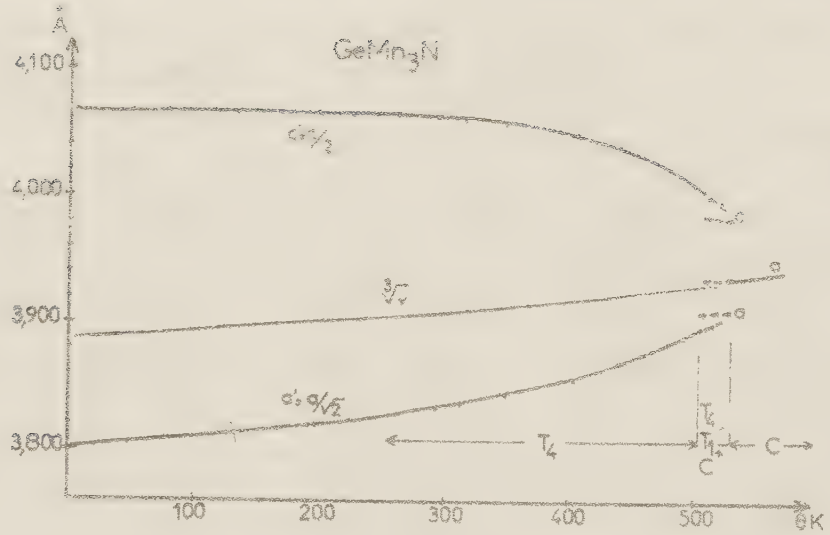


Fig. 20 - $GeMn_3N$: Variation des paramètres en fonction de la température.

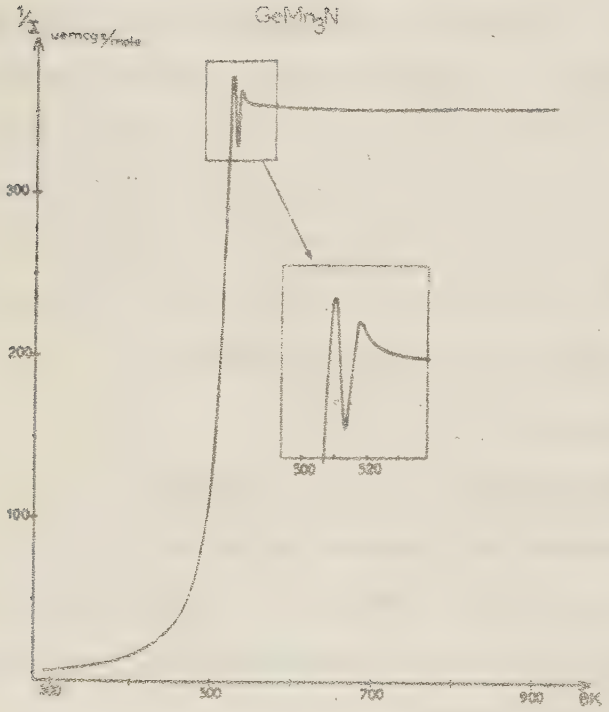


Fig. 21 - $GeMn_3N$: Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

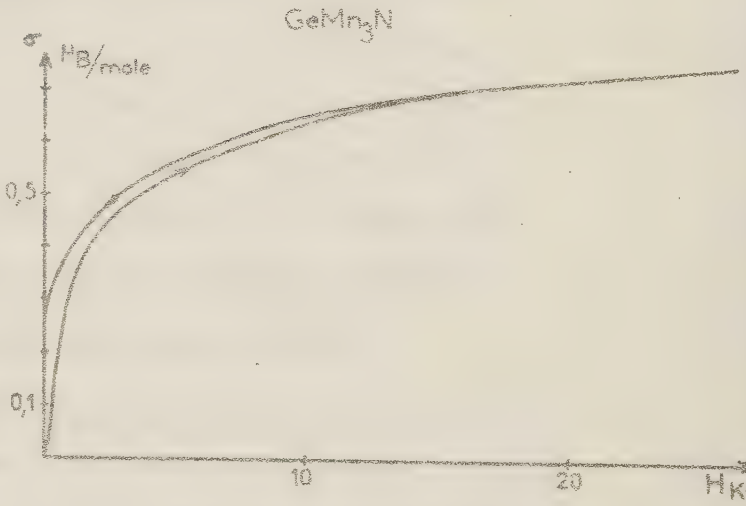


Fig. 22 - $GeMn_3N$: Variation de l'aimantation en fonction du champ

2 - Etude paramagnétique

Une plus rigoureuse définition de la température de l'échantillon en cours d'analyse paramagnétique en comparaison de l'analyse cristallographique précédente, a permis l'étude de l'étroit domaine de transition de $GeMn_3N$ où coexistent les structures T_4, T_1 et cubique. Les mesures de susceptibilité sont réalisées après des paliers de température de vingt minutes environ (stabilité thermique 0°,1). L'intervalle entre chaque mesure a été abaissé à 1°,5. Au-delà de 510 K, température qui marque la perte de l'aimantation spontanée, la courbe de susceptibilité présente trois points singuliers jusqu'à 530 K, c'est-à-dire dans la zone des transitions cristallographiques (fig. 21). Ces anomalies laissent prévoir l'existence de trois transitions très rapprochées, liées sans doute aux changements structuraux déjà rencontrés $T_4 \rightleftharpoons T_1$ et $T_1 \rightleftharpoons C$. Ce point sera plus facilement analysé dans le cadre des solutions solides.

A plus haute température, la susceptibilité paramagnétique ne varie pratiquement pas.

En résumé, $GeMn_3N$ présente la structure quadratique T_4, de 4,2 K à 510 K. Trois transitions se succèdent dans un étroit domaine de température de l'ordre de 15° et fait apparaître une structure quadratique de type T_1 intermédiaire entre les domaines T_4 de basse température et cubique de haute température.

IV - D - PROPRIETES PHYSIQUES DE $AsMn_3N$

Ce composé $AsMn_3N$ est peu stable thermiquement. Il ne doit pas être porté à une température supérieure à 650°C.

IV-D-1 - Propriétés cristallographiques

A la température ambiante, il présente la symétrie quadratique de type T_4 avec les paramètres : $a = 5,782$ Å

$c = 8,380$ Å

La symétrie quadratique T_4 est conservée dans tout l'intervalle de température étudié, de 4,2 K à 500 K (fig. 23).

L'angle de rotation de $12°,5 \pm 0°,5$ conduit à un coefficient de déplacement x_T égal à $0,19_5 \pm 0,00_2$ à la température ambiante.

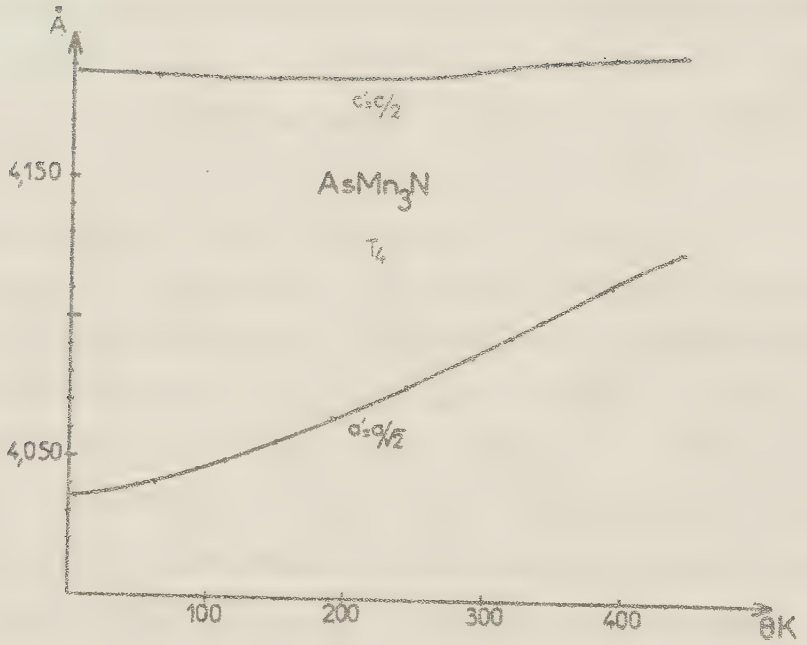


Fig. 23 - $AsMn_3N$: Variation des paramètres cristallins en fonction de la température.

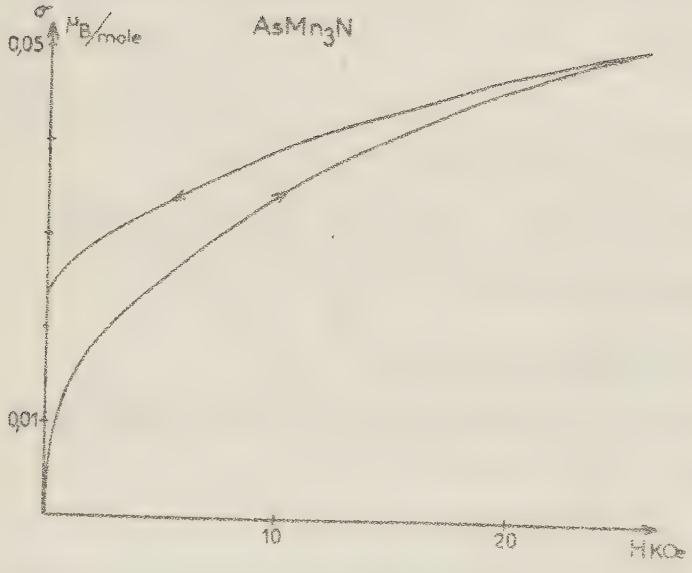


Fig. 24 - $AsMn_3N$: Variation de l'aimantation en fonction du champ à 20, 4 K.

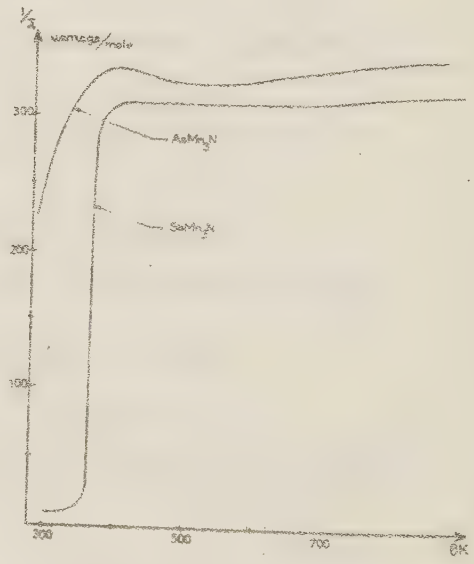


Fig. 25 - $\frac{AsMn_3N}{SbMn_3N}$: Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Les distances interatomiques en structure T_4 à 300 K sont :

Structure	Distances As-Mn			Distances Mn-Mn		Distances Mn-N	
	As			Mn_I		N	
	Mn_I	Mn_{II}^-	Mn_{II}^+	Mn_I	Mn_{II}	Mn_I	Mn_{II}
T_4 $AsMn_3N$ (300 K)	2,632	2,891	3,257	2,960	2,961	2,093	2,095
Pour une maille cubique de même volume.	2,914			2,914		2,061	

IV-D-2 - Propriétés magnétiques

$AsMn_3N$ présente à basse température une très faible aimantation. Elle est de 0,05 μ_B/mole à 20,4 K sous 26.500 Oe (fig. 24).

Le composé devient paramagnétique au-dessus de 400 K : la variation thermique de la susceptibilité, très faible d'ailleurs, correspond à un paramagnétisme de Pauli (fig. 25).

En résumé, $AsMn_3N$ présente la structure quadratique de type T_4 dans tout l'intervalle de température étudié (4,2 K à 500 K).

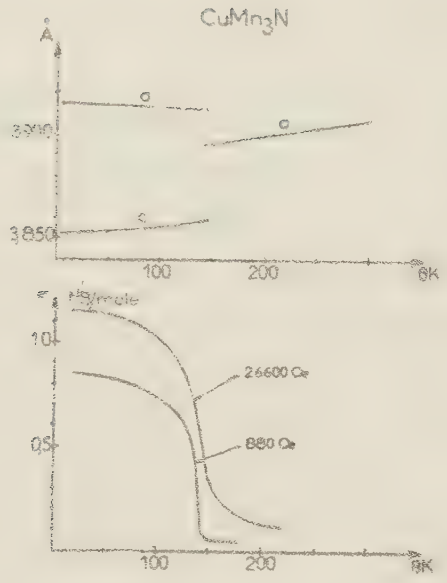


Fig. 26 - $CuMn_3N$

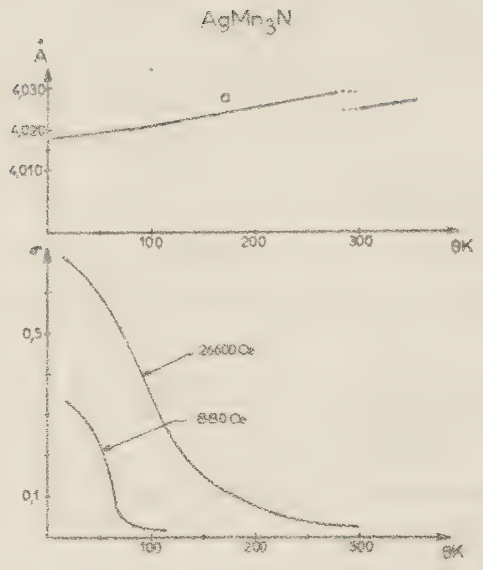
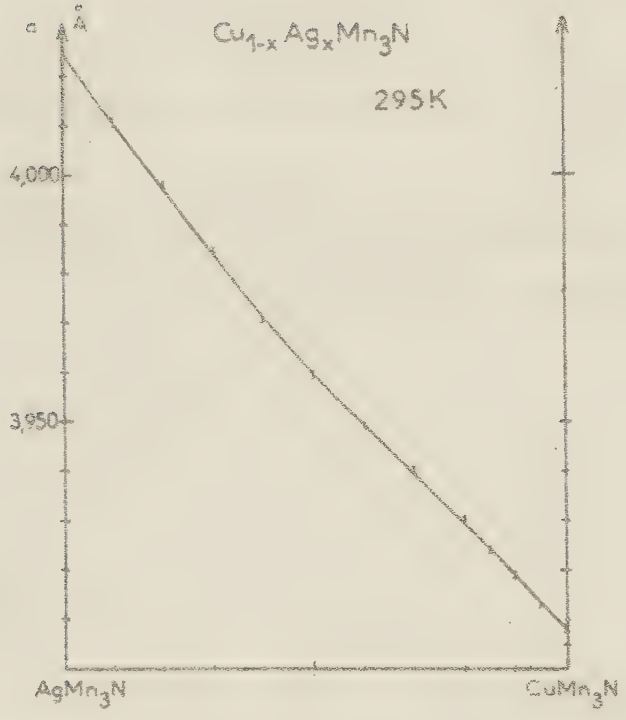
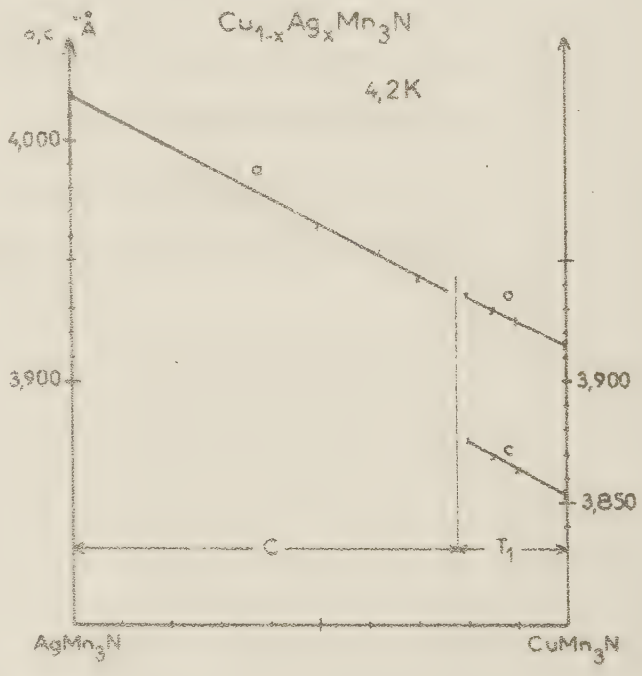


Fig. 27 - $AgMn_3N$

Caractéristiques magnétiques et cristallographiques.



a



b

Fig. 28 - $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$ - Variation des paramètres à 295 K (a) et à 4, 2 K (b).

CHAPITRE V

ETUDE DES DEFORMATIONS DANS LES SYSTEMES MMn_3N-$M'Mn_3N$ OÙ M et M' PRESENTENT LE MEME NOMBRE D'ELECTRONS DE VALENCE

Les travaux de Madar (2, 57 a) ont mis en relief le rôle d'un facteur électronique sur les déformations des perowskites MMn_3N. En effet les éléments Cu, Zn , Ga, Ge, As, qui se suivent dans la classification périodique, entraînent les déformations suivantes :

$CuMn_3N$ quadratique T_1 avec $c/a < 1$

$ZnMn_3N$, $GaMn_3N$ } cubiques

$(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$ quadratique T_1 avec $c/a > 1$ $\quad 0,7 \ll x \ll 0,8$

$GeMn_3N$, $AsMn_3N$ } quadratique T_4

Nous nous sommes proposés d'examiner l'influence de la variation des distances manganèse-manganèse sur l'évolution des déformations indépendamment de l'effet électronique précédent. Pratiquement, un effet purement dimensionnel sera dégagé de l'étude des solutions solides obtenues en substituant à l'élément M, son homologue supérieur de la classification périodique.

Nous étudierons successivement les trois solutions solides :

$AgMn_3N$ (cubique) - $CuMn_3N$ (T_1, $c/a < 1$)

$SbMn_3N$ (T_1, $c/a > 1$) - $AsMn_3N$ (T_4)

$SnMn_3N$ (T_1, $c/a > 1$) - $GeMn_3N$ (T_4)

TABLEAU IX

$(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$ - Paramètres à 295 K et à 4, 2 K.

x	295 K	4, 2 K				Structure
		c	a	c/a	$a_c / \sqrt[3]{V_T}$	à 4, 2 K
$CuMn_3N$	3, 908	3, 853	3, 915	$0, 984_1$	3, 894	T_1
0, 10	3, 919	3, 863	3, 925	$0, 984_3$	3, 904	T_1
0, 15	3, 924	3, 869	$3, 929_5$	$0, 984_5$	3, 909	T_1
0, 20	$3, 930_5$	3, 876	3, 936	$0, 984_5$	3, 915	T_1
0, 30	$3, 940_5$				3, 942	C
0, 40	3, 949					
0, 50	3, 959				$3, 963_5$	C
0, 60	$3, 971_5$					
0, 70	$3, 985_5$					
0, 80	3, 998					
0, 90	4, 011					
$AgMn_3N$	4, 025				$4, 019_5$	C

V - A - SOLUTION SOLIDE $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$

V-A-1 - Rappel des propriétés de $AgMn_3N$ et $CuMn_3N$

A - $CuMn_3N$

1 - Propriétés cristallographiques.

Le composé $CuMn_3N$ a une symétrie cubique à la température ambiante. En-dessous de 143 K, il devient quadratique de type T_1 ($\frac{c}{a} < 1$), $\frac{c}{a} = 0,984$ à 4,2 K (2). La transition du premier ordre $T_1 \rightleftharpoons$ cubique se caractérise par une forte discontinuité du rapport $\frac{c}{a}$ accompagnée d'une variation de volume pratiquement négligeable (fig. 26).

2 - Propriétés magnétiques

Dans le domaine quadratique, $CuMn_3N$ présente une aimantation spontanée qui s'annule brutalement à la transition (2). La saturation absolue est de 1,26 μ_B/mole.

La structure magnétique établie par diffraction neutronique (50) s'inscrit dans une maille quadratique ($a\sqrt{2}$, c) et fait intervenir deux sous-réseaux de manganèse, l'un antiferromagnétique (moment du manganèse 2,85 μ_B), l'autre responsable de la composante ferromagnétique (moment du manganèse 1,12 μ_B) (fig. 3 d).

B - $AgMn_3N$

1 - Propriétés cristallographiques

Contrairement à $CuMn_3N$, $AgMn_3N$ reste cubique dans tout le domaine de température étudié 4,2 K - 340 K. Cependant la maille élémentaire subit une contraction de 0,004 Å à 290 K, caractéristique d'une transition du premier ordre AF $\rightleftharpoons$ para (60) (fig. 27).

2 - Propriétés magnétiques

Dans la structure antiferromagnétique de type triangulaire, le manganèse porte un moment de 3,1 μ_B (60), mais en-dessous de 55 K, il apparaît un composante ferromagnétique qui se développe pour atteindre 0,38 μ_B/mole à 4,2 K. A cette température, la courbe d'aimantation peut se mettre sous la forme $\sigma = \sigma_0 + a\,H$

avec $\sigma_0 = 0,38\,\mu_B$

$a = 10,2 \times 10^{-6}\,\mu_B$/mole $= 57 \times 10^{-3}$ uem. cgs.

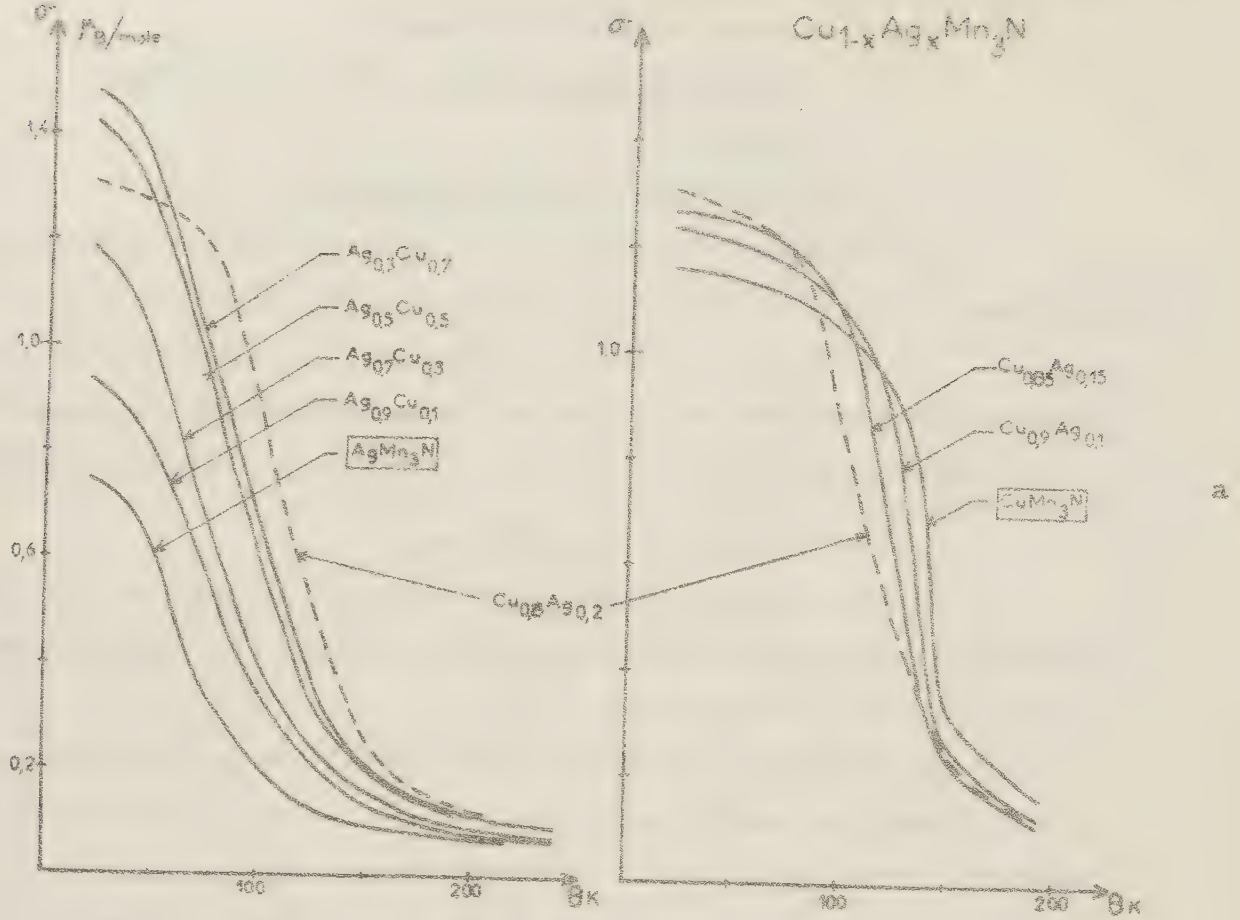
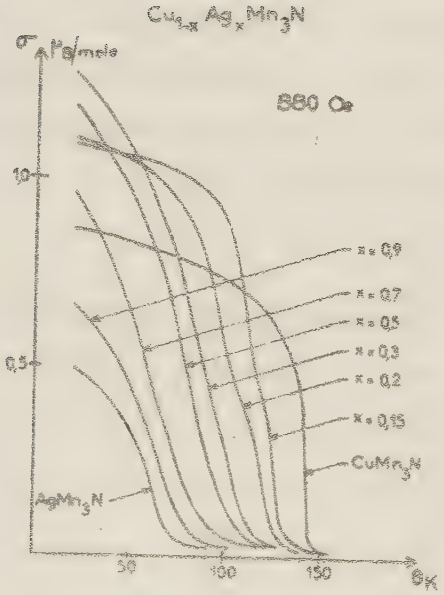


Fig. 29 - $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$: Variation de l'aimantation en fonction de la température sous 26. 5000 Oe (a) et sous 880 Oe (b).



L'étude par diffraction neutronique montre que l'aimantation intervenant aux basses températures accompagne une rotation de spins qui passent de la symétrie Γ_g^5 à la symétrie Γ_g^4 du cube (60) (fig. 3a-b).

V-A-2 - Etude cristallographique de la solution solide $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$

La solution solide entre $CuMn_3N$ et $AgMn_3N$ est totale.

1 - A la température ambiante

A 295 K, tous les termes de la solution solide présentent la symétrie cubique, le paramètre croît régulièrement de $CuMn_3N$ à $AgMn_3N$. (fig. 28a)

2 - A la température de l'hélium liquide

La déformation quadratique de $CuMn_3N$ disparaît brusquement lorsque la substitution de l'argent au cuivre dépasse 20 %, sans que le rapport c/a ne change sensiblement dans le domaine quadratique.

A 4, 2 K, le système $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$ présente donc un très large domaine cubique (fig. 28).

La déformation T_1 se traduit par une importante contraction uniaxiale de la maille puisque le paramètre a n'est pratiquement pas affecté par le changement de symétrie.

3 - Evolution thermique de la maille cristalline selon la composition

Nous distinguerons trois domaines de composition :

a - Domaine de composition $AgMn_3N$ - $(Ag_{0,3}Cu_{0,7})Mn_3N$

L'évolution thermique de la maille élémentaire est celle de $AgMn_3N$. La température de la transition du premier ordre cubique $\rightleftharpoons$ cubique décroît lorsque la teneur en cuivre augmente.

b - Domaine de composition $CuMn_3N$ - $(Cu_{0,9}Ag_{0,1})Mn_3N$

Les caractéristiques de la transition quadratique $\rightleftharpoons$ cubique de $CuMn_3N$ sont peu modifiées par la substitution de 10 % d'argent au cuivre.

c - Domaine de composition intermédiaire $(Cu_{0,9}Ag_{0,1})Mn_3N$ - $(Cu_{0,7}Ag_{0,3})Mn_3N$

Dans l'intervalle de composition intermédiaire, les solutions solides

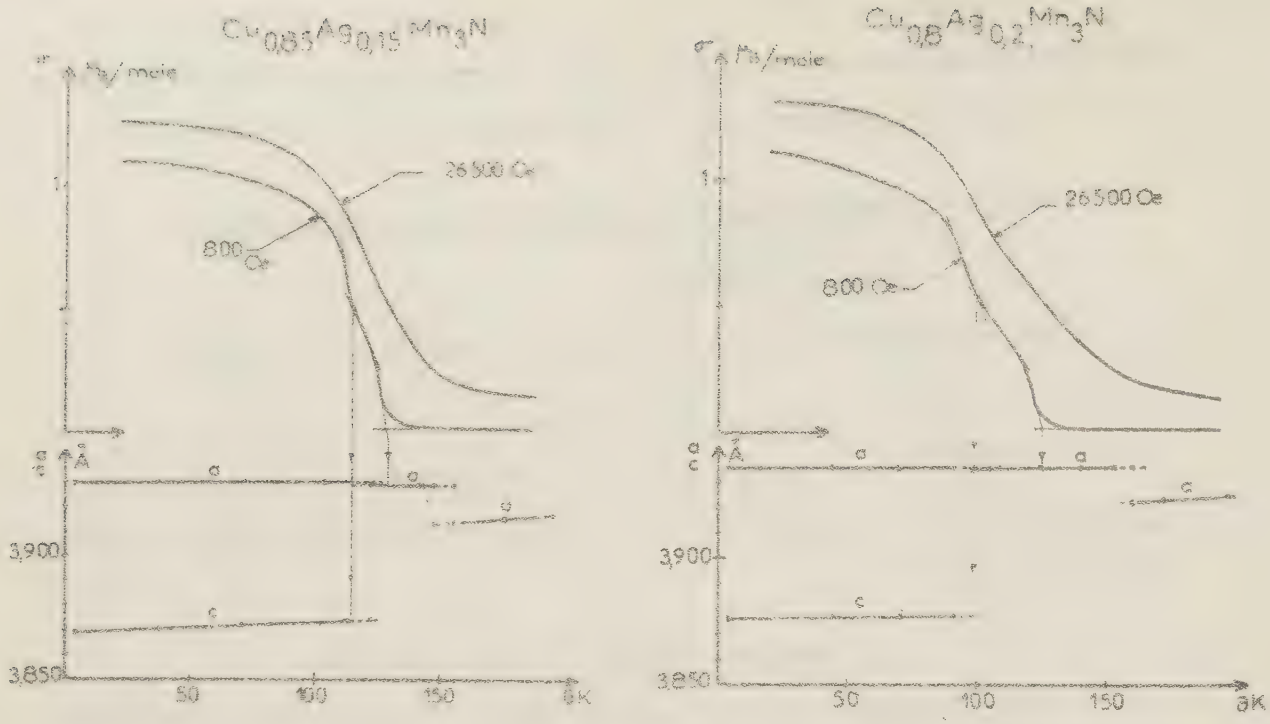


Fig. 31 - Caractéristiques des phases $(Cu_{0,85}Ag_{0,15})Mn_3N$ et $(Cu_{0,8}Ag_{0,2})Mn_3N$.

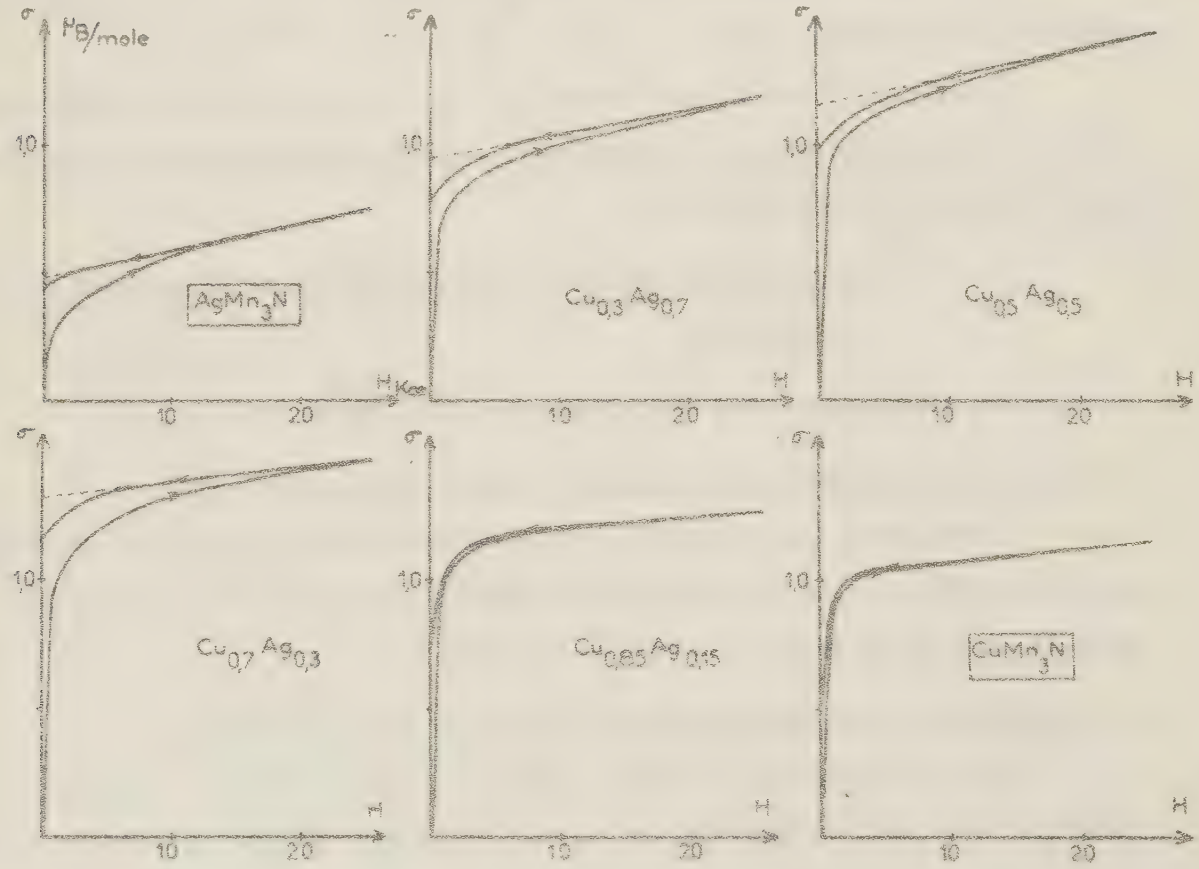


Fig. 32 - $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$: Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué.

présentent successivement une transition du Ier ordre quadratique $\rightleftharpoons$ cubique et une transition cubique $\rightleftharpoons$ cubique, type $AgMn_3N$. La transition quadratique $\rightleftharpoons$ cubique montre une importante contraction uniaxiale, le paramètre a étant très peu modifié (fig. 31). La même remarque a été signalée au cours de l'étude cristallographique en fonction de la composition à 4, 2 K.

V-A-3 - Etude magnétique de la solution solide $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$

Pour toute valeur de x , la solution solide $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$ présente une aimantation aux basses températures, mais l'évolution thermique de l'aimantation varie différemment selon les trois domaines de composition distingués précédemment au cours de l'étude cristallographique.

1 - Evolution de l'aimantation de $CuMn_3N$ à $(Cu_{0,9}Ag_{0,1})Mn_3N$

L'aimantation disparaît brutalement à la transition du premier ordre quadratique $\rightleftharpoons$ cubique. Le moment à saturation augmente de façon appréciable au cours de la substitution de l'argent au cuivre (fig. 29).

2 - Evolution de l'aimantation de $AgMn_3N$ à $(Ag_{0,3}Cu_{0,7})Mn_3N$

La composante ferromagnétique de $AgMn_3N$ augmente fortement par suite de la substitution du cuivre (fig. 32). La température de la transition magnétique $C^a_{tf} \rightleftharpoons C^a_t$ qui marque la disparition de la composante ferromagnétique et la fin de la rotation des spins en structure magnétique triangulaire augmente régulièrement lorsque la teneur en cuivre croît (fig. 29).

3 - Evolution de l'aimantation de $(Cu_{0,7}Ag_{0,3})Mn_3N$ à $(Cu_{0,9}Ag_{0,1})Mn_3N$

Dans le domaine intermédiaire , la chute d'aimantation s'effectue en deux étapes que l'on distingue mieux lorsque le champ appliqué est modéré (880 Oe) (fig. 29 et 31). La première baisse d'aimantation accompagne la transition du premier ordre quadratique $\rightleftharpoons$ cubique. Dans une seconde étape, la composante ferromagnétique en structure triangulaire décroît et s'annule à la transition magnétique du deuxième ordre $C^a_{tf} \rightleftharpoons C^a_t$. La transition AF $\rightleftharpoons$ para , de type $AgMn_3N$, ne peut être décalée que par l'étude du paramagnétisme et se traduit par une diminution

TABLEAU X

$(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$:- Températures de transitions et moments extrapolés

x	Θ_K $T_l \rightleftharpoons C_p$	Θ_K $T_l \rightleftharpoons C_{tf}^a$	Θ_K $C_{tf}^a \rightleftharpoons C_t^a$	Θ_K $C_t^a \rightleftharpoons C_p$	μ_B/mole
$CuMn_3N$	143				1, 26
0, 10	139				1, 29
0, 15		115	130	150	1, 33
0, 20		98	125	163	1, 49
0, 30			112	186	1, 59
0, 40				202	1, 64
0, 50			99	223	1, 62
0, 60				234	
0, 70			87	252	1, 38
0, 80				269	
0, 90			81	281	1, 02
$AgMn_3N$			69	290	0, 80

brusque de la susceptibilité.

V-A-4 - Analyse thermique différentielle

Un effet endothermique important accompagne seulement la transition du premier ordre qui conduit au paramagnétisme :

- soit la transition quadratique $\rightleftharpoons$ cubique de type $CuMn_3N$ dans le domaine de concentration $CuMn_3N$-$(Cu_{0,9}Ag_{0,1})Mn_3N$.
- soit la transition cubique $\rightleftharpoons$ cubique de type $AgMn_3N$ dans le domaine de composition $AgMn_3N$-$(Ag_{0,7}Cu_{0,7})Mn_3N$.

Dans le domaine de composition intermédiaire $(Ag_{0,3}Cu_{0,7})Mn_3N$-$(Ag_{0,1}Cu_{0,9})Mn_3N$ où l'on observe la séquence des transitions magnétiques et cristallographiques suivantes :

$$T_1 \underset{\text{I° ordre}}{\rightleftharpoons} C_{tf}^{a} \underset{\text{2° ordre}}{\rightleftharpoons} C_{t}^{a} \underset{\text{1° ordre}}{\rightleftharpoons} \text{paramagnétique (cubique)}$$

$$\underbrace{\Delta V > 0 \qquad \Delta V \simeq 0}_{\text{très faibles effets thermiques}} \qquad \Delta V < 0 \quad \text{effet thermique important}$$

les effets thermiques accompagnant les première et deuxième transitions sont très faibles, seule la troisième transition caractéristant la disparition brutale de l'ordre magnétique, s'accompagne d'un effet endothermique important.

V-A-5 - Détermination du diagramme de phases

Les données cristallographiques et magnétiques des études précédentes permettent de diviser le diagramme de phases en quatre régions (fig. 33) : T_1, C_t^a , C_t^f, C_p .

- une région quadratique de type T_1 ($CuMn_3N$)
- une zone de structure cubique antiferromagnétique triangulaire , divisée en deux domaines C_t^a et C_{tf}^a suivant que la structure antiferromagnétique présente ou non une composante ferromagnétique (cette composante ferromagnétique accompagnant la rotation des spins en structure triangulaire).

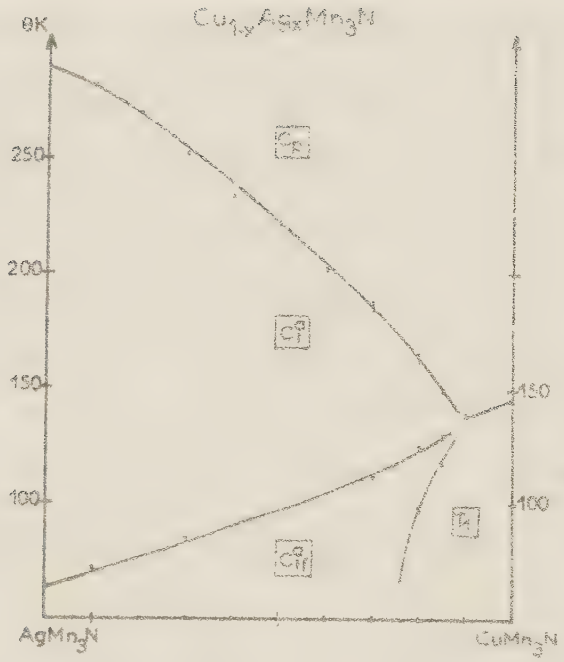


Fig. 33 - $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$: Diagramme de phases.

T_1 : structure quadratique, $c/a < 1$

C_t^a : structure cubique, AF, triangulaire, type Γ_{5g}

C_{tf}^a : structure cubique, AF, triangulaire avec composante ferromagnétique.

C_p : domaine paramagnétique

- les domaines T_1 et C_t^a sont bornés aux températures supérieures par les transitions du premier ordre $T_1 \rightleftharpoons C_p$ et $C_t^a \rightleftharpoons C_p$ qui marquent la disparition de l'ordre magnétique.

V - B - SOLUTION SOLIDE $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$

Les deux nitrures $AsMn_3N$ (structure T_4) et $SbMn_3N$ (structure T_1) ont déjà fait l'objet d'un exposé au chapitre précédent. Une solution solide permettra de relier deux mécanismes de déformations différentes par le seul effet dimensionnel.

V-B-1 - Etude structurale de la solution solide $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ à 300 K et 77 K

1 - A la température ambiante

La solution solide est totale, cependant nous distinguerons plusieurs changements de structures cristallines. Les phases quadratiques extrêmes T_1 (type $SbMn_3N$) et T_4 (type $AsMn_3N$) sont séparées par un domaine intermédiaire de symétrie orthorhombique (fig. 34 a).

$1 \geqslant x \geqslant 0,55$: structure quadratique de type T_1

$0,525 \geqslant x \geqslant 0,4$: nouvelle structure orthorhombique

$0,4 \geqslant x \geqslant 0$: structure quadratique de type T_4

La structure orthorhombique s'indexe dans une maille de paramètres cristallins sensiblement doubles de celui de la maille cubique habituelle. Les paramètres à la composition $(As_{0,5}Sb_{0,5})Mn_3N$ sont :

$a = 8,410$ Å $\quad b = 8,280$ Å $\quad c = 8,321$ Å

Compte tenu de la multiplicité de la maille, la phase orthorhombique (symbole O), de volume $\simeq 8\, a^3_{\text{cubique}}$, a été appelée O_8 en conformité avec la dénomination des phases quadratiques T_1 et T_4 déjà rencontrées.

2 - A la température de l'azote liquide

La phase orthorhombique s'étend sur un intervalle de composition plus large à 77 K (fig. 34 b).

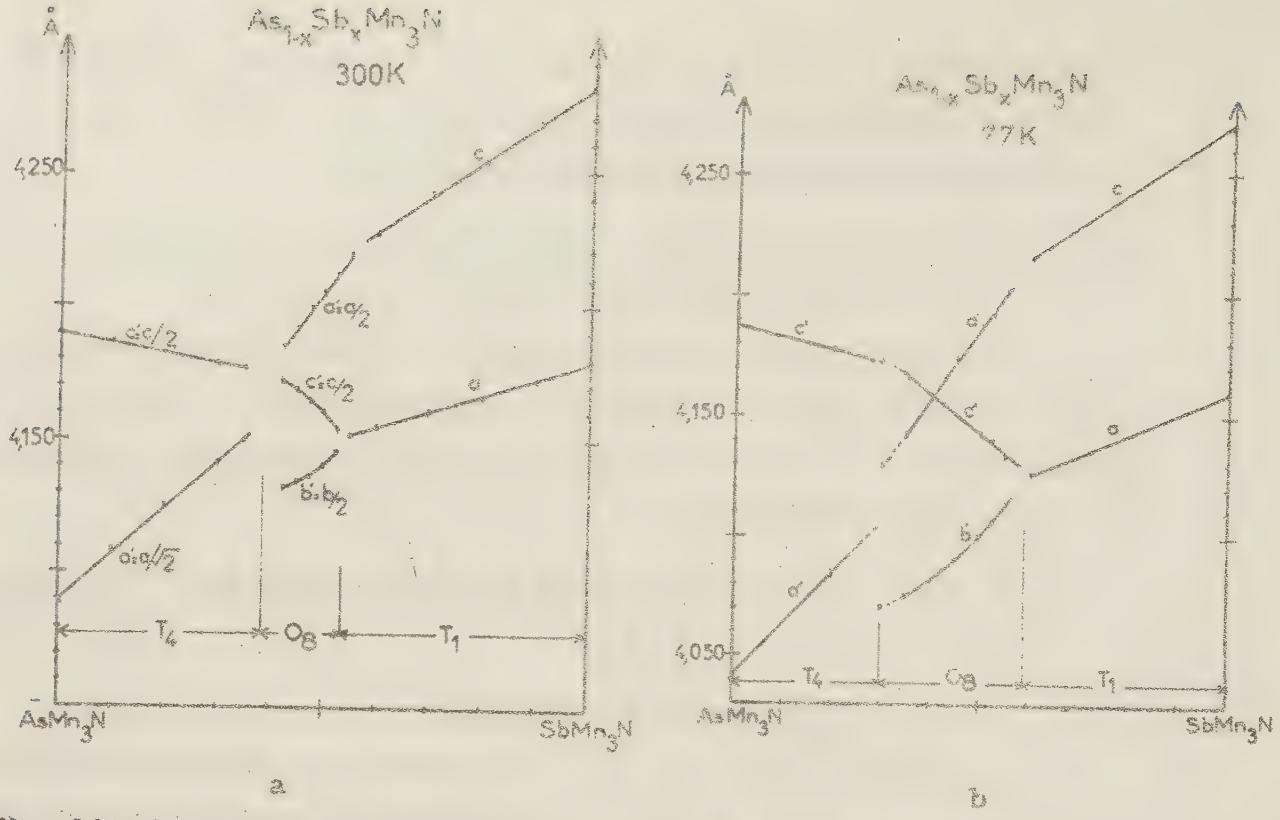


Fig. 34 - $As_{1-x}Sb_xMn_3N$: Variation des paramètres en fonction de la composition.

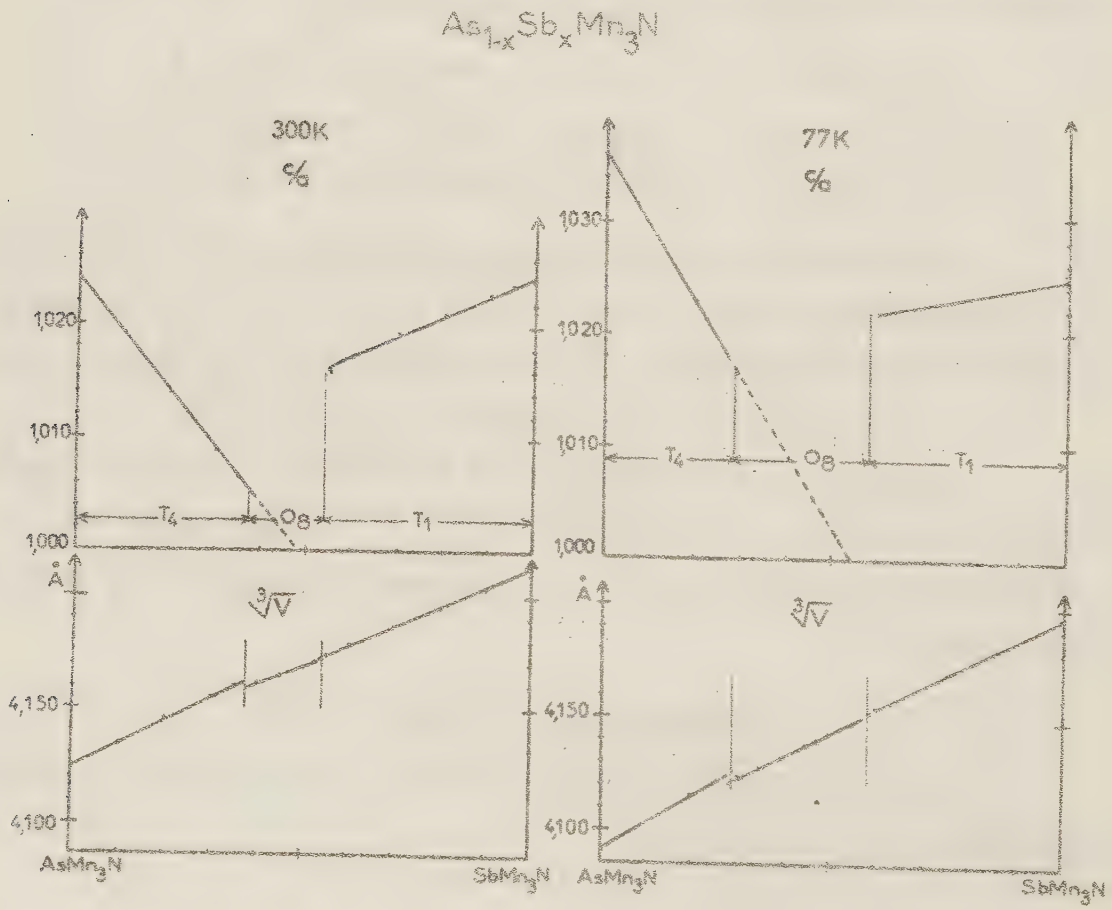


Fig. 35 - $As_{1-x}Sb_xMn_3N$: Variation du rapport c/a et du volume en fonction de la composition.

$1 \geqslant x \geqslant 0,60$: structure quadratique de type T_1

$0,55 \geqslant x \geqslant 0,30$: structure orthorhombique de type O_8

$0,2 \geqslant x \geqslant 0$: structure quadratique de type T_4

L'examen des diagrammes à 300 K et 77 K conduit à des remarques importantes pour la compréhension de la nouvelle déformation :

- l'évolution des paramètres réduits en fonction de la composition suggère que la structure O_8 dérive de la forme T_1 : le paramètre de la maille T_1 se dédouble sous l'effet progressif d'une nouvelle déformation.

- au passage de la structure T_4 à la structure O_8, le paramètre c ne varie pratiquement pas, mais il se produit par contre une discontinuité avec dédoublement du paramètre a.

V-B-2 - Détermination du diagramme de phases du système $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$

L'étude structurale de divers termes de la solution solide en fonction de la température a permis d'établir le diagramme de phases. Il existe à basse température les trois structures T_1, T_4, O_8. La structure cubique n'apparaît qu'au dessus de 325 K : son domaine s'étend lorsque la température s'élève au détriment de la structure T_4 qui demeure la seule déformation de haute température (fig. 36).

1 - Domaine T_1 : $1 \geqslant x \geqslant 0,60$

Les phases appartenant à ce domaine ont les caractéristiques de $SbMn_3N$. La déformation quadratique disparaît brutalement à une température de transition, du premier ordre, Θ_T marquée par une augmentation de volume ($\Delta \sqrt[3]{V} \simeq 0,005$ Å) (fig. 37 a). La température de transition décroît légèrement avec la substitution progressive de l'antimoine.

2 - Domaine O_8 : $0,55 \geqslant x \geqslant 0,30$.

Dans ce domaine, le passage de la structure O_8 à la structure cubique intervient après une étape intermédiaire de symétrie quadratique soit de type T_1, soit de type T_4 selon que x est supérieur ou inférieur à 0,5 .

TABLEAU XIII - $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$: Paramètres réduits au groupement moléculaire MMn_3N à 300 K et 77 K.

x	300 K						77 K					
	Struct.	a . b . c			c/a	$\sqrt[3]{V}$	Struct.	a . b . c			c/a	$\sqrt[3]{V}$
		a_T		c_T				a_T		c_T		
$AcMn_3N$	T_4	4,089		4,190	$1,024_7$	$4,122_5$	T_4	4,042		$4,186_5$	$1,035_7$	$4,089_5$
0,1	T_4	4,108		$4,188_5$	$1,019_6$	4,134	T_4					
0,2	T_4	$4,124_5$		$4,183_5$	$1,014_3$	$4,145_5$	T_4	$4,084_5$		4,178	$1,022_9$	$4,115_5$
0,3	T_4	4,141		$4,178_5$	1,009	$4,154_5$	O_8	4,128	4,070	4,172		4,123
0,35	T_4	4,149		4,177	$1,006_7$	4,158	O_8	4,143	4,075	4,166		4,128
0,4	O_8	4,176	$4,131_5$	4,176		4,161	O_8	$4,157_5$	4,082	$4,057_5$		4,132
0,425	O_8	$4,184_5$	$4,132_5$	4,172		4,163	O_8					
0,45	O_8	4,191	4,134	$4,168_5$		$4,164_5$	O_8	4,175	4,091	4,150		$4,138_5$
0,475	O_8	4,200	$4,136_5$	4,164		4,167	O_8	$4,180_5$	4,096	4,146		4,140
0,50	O_8	4,205	4,140	4,1605		$4,168_5$	O_8	4,187	$4,100_5$	4,142		4,143
0,525	O_8	4,211	$4,145_5$	4,153		$4,170_5$	O_8	$4,191_5$	$4,106_5$	4,139		4,145
0,55	T_1	4,152		4,218	$1,015_8$	4,174	O_8	$4,201_5$	4,113	4,130		4,148
0,60	T_1	4,155		$4,227_5$	$1,017_4$	$4,178_5$	T_1	4,125		$4,216_5$	$1,021_8$	4,155
0,70	T_1	4,159		4,243	$1,020_2$	$4,186_5$	T_1					
0,80	T_1	4,166		4,254	$1,021_1$	$4,194_5$	T_1					
0,90	T_1	$4,172_5$		4,268	$1,022_9$	$4,203_5$	T_1					
$SbMn_3N$	T_1	4,180		4,281	$1,024_1$	$4,213_5$	T_1	4,159		4,271	$1,024_8$	4,195

a - Transitions structurales $O_8 \rightleftharpoons T_1 \rightleftharpoons C$: $0,55 \geqslant x \geqslant 0,50$

La succession de ces structures est illustrée par le composé $(As_{0,45}Sb_{0,55})Mn_3N$. Au cours du refroidissement, la symétrie orthorhombique apparaît également à la suite d'un mécanisme progressif de dédoublement du paramètre a de la structure T_1 (fig.37 a) : le passage $O_8 \rightleftharpoons T_1$ s'effectue de manière continue suivant l'une ou l'autre des variables considérées, la température ou la composition. L'effet de cette dernière variable a été indiqué précédemment.

b - Transitions structurales $O_8 \rightleftharpoons T_4 \rightleftharpoons C$: $0,5 \geqslant x \geqslant 0,3$

Le passage $O_8 \cdot T_4$ se produit avec une discontinuité des paramètres et une augmentation du volume ($\Delta \sqrt[3]{V} \simeq 0,0005$ Å). Par contre, la phase cubique succède à la phase T_4 à la suite d'une variation progressive du rapport c/a jusqu'à 1 (fig. 37 b-c).

Il faut noter que les paramètres a et c se "croisent" en raison de leur évolution inverse en fonction de la composition (fig. 34 et 37 c) et coïncident pratiquement dans la phase orthorhombique $(As_{0,6}Sb_{0,4})Mn_3N$.

3 - Domaine T_4 : $0,2 \geqslant x \geqslant 0$

En raison de la limitation aux températures inférieures à 500 K de notre étude structurale et de l'augmentation rapide de la température de transition $T_4 \rightleftharpoons C$, nous n'avons pu suivre le passage en structure cubique à des teneurs en arsenic supérieures à celles du composé $(As_{0,65}Sb_{0,35})Mn_3N$ (fig. 37 d). Toutefois, il n'est pas exclu que $AsMn_3N$ soit cubique à haute température.

V-B-3 - Relations structurales entre les formes O_8, T_4, T_1

L'étude précédente met en relief, sur un plan qualitatif, de grandes analogies entre les trois structures O_8, T_4, T_1 : la figure 36 montre une parfaite continuité entre les courbes de variation des transitions d'une part $O_8 \overset{\Theta T}{\rightleftharpoons} T_4$ et $T_1 \rightleftharpoons C$ et d'autre part $O_8 \overset{\Theta}{\rightleftharpoons} T_1$ et $T_4 \rightleftharpoons C$: en structure O_8, les deux mécanismes de déformation T_1 et T_4 coexisteraient et associeraient leurs effets dans deux directions perpendiculaires, conduisant à un symétrie orthorhombique. Ce système structural suggère que la déformation selon l'axe c de la structure O_8

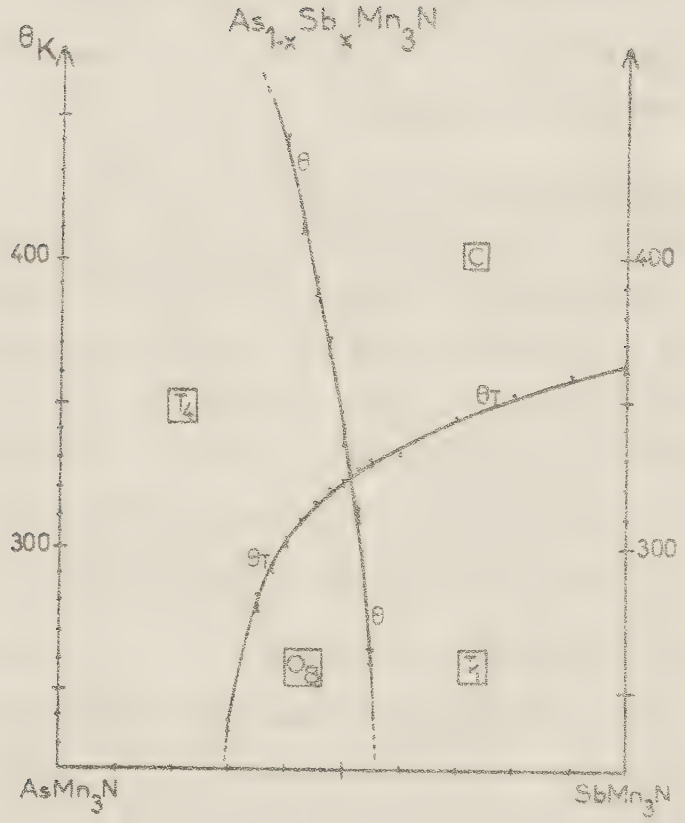


Fig. 36 - $As_{1-x}Sb_xMn_3N$: Diagramme de phases.

est également liée comme en structure T_4 à la rotation des octaèdres Mn_6N, la seconde déformation responsable de la symétrie orthorhombique est en continuité avec la déformation T_1 et agit suivant l'axe a de la structure O_8 (fig. 39).

Une élévation de la température fait disparaître successivement chacune des deux déformations selon la stabilité relative des deux mécanismes, ce qui explique les deux possibilités observées :

$$O_8 \rightarrow T_1 \rightarrow C \qquad (T_1 \text{ plus stable que } T_4)$$
$$O_8 \rightarrow T_4 \rightarrow C \qquad (T_4 \text{ plus stable que } T_1)$$

V-B-4 - Etude cristallographique de la maille orthorhombique

Une étude cristallographique a été entreprise afin de décrire d'une manière plus précise la maille orthorhombique et de déterminer les positions atomiques.

Le composé $(As_{0,525}Sb_{0,475})Mn_3N$ a été choisi pour cette étude en raison de l'écart maximum existant entre les trois paramètres, ce qui évite l'interférence des raies de diffraction du cliché de poudre . Le tableau XI montre l'existence d'une part de raies d'indices pairs qui proviennent directement des raies de la perowskite cubique et d'autre part de raies d'indices impairs qui sont les raies supplémentaires.

Nous pouvons faire ressortir les règles d'extinction suivantes :

$$h\,k\,l \begin{cases} h + k = 2n \\ k + l = 2n \end{cases}$$

$$h\,k\,0 \quad h = 2n$$

Trois groupes d'espace satisfont à ces conditions n° 22 (F222), n° 42 (Fmm2) et n° 69 (Fmmm).

Par ailleurs, les intensités des raies supplémentaires du type h1h et 1hh sont égales et les raies hh1 sont systématiquement absentes bien qu'elles soient normalement permises par les groupes de symétrie.

Les expressions des facteurs de structure des raies supplémentaires (hh1) pour les trois groupes de symétrie s'écrivent :

TABLEAU XIV

$(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$: Température de transitions.

x	Θ_T - Disparition du mécanisme T_1		Θ - Disparition du mécanisme T_4	
	$T_1 \rightleftharpoons C_1$	$O8 \rightleftharpoons T_4$	$O8 \rightleftharpoons T_1$	$T_4 \rightleftharpoons C$
$SbMn_3N$	363			
0,90	359			
0,80	353			
0,70	341			
0,60	333			
0,55	330		265	
0,525	327		313	
0,50		323		333
0,475		319		
0,45		315		391
0,425		308		413
0,40		303		438
0,375		293		
0,35		283		
0,30		250		
0,20				
0,10				
$AsMn_3N$				

n° 22 : $F = A.f_{Mn} - \sin 2\pi l\gamma.(f_{As} + f_{Sb}) + i.k \cos 2\pi l\gamma\,(f_{As} - f_{Sb}) - 2i \sin 2\pi l\varepsilon . f_N$

n° 42 : $F = A.f_{Mn} + \frac{i}{2}.k.(f_{As} - f_{Sb})$

n° 69 : $F = A.f_{Mn}$

avec

$A(hhl) = \sin 2\pi h\alpha - \sin 2\pi h\beta$

$A(hlh) = \sin 2\pi h\alpha + \sin 2\pi l\beta$

$A(lhh) = \sin 2\pi l\alpha + \sin 2\pi h\beta$

f_{Mn} : facteur de diffusion du manganèse

α et β sont les paramètres qui définissent le pivotement des octaèdres:

α : déplacement selon l'axe a (fig. 38)

β : déplacement selon l'axe b .

γ : déplacement selon l'axe c des atomes d'arsenic et d'antimoine

ε : déplacement selon l'axe c des atomes d'azote

k : coefficient d'ordre entre arsenic et antimoine

k = 1 si ordre parfait dans les trois directions

k = 0 si désordre total

De ces relations, il résulte que pour annuler les raies supplémentaires (hhl) et pour tenir compte de l'égalité des intensités des raies (hlh) et (lhh), il faut que :

$\gamma, \varepsilon, k \neq 0$

$A(hhl) \neq 0$ soit $\alpha = \beta$

Cette dernière égalité entraîne des déplacements identiques selon les axes a et b. La différence des paramètres a et b de l'ordre de 1 % , a un effet négligeable sur le paramètre de rotation des octaèdres. La structure O_8 appartient alors au groupe d'espace n° 69 (Fmmm). Les atomes occupent les positions :

As, Sb : 8 i

N : 8 e

Mn_{II} : 8 f

Mn_I : 8 g

8 h

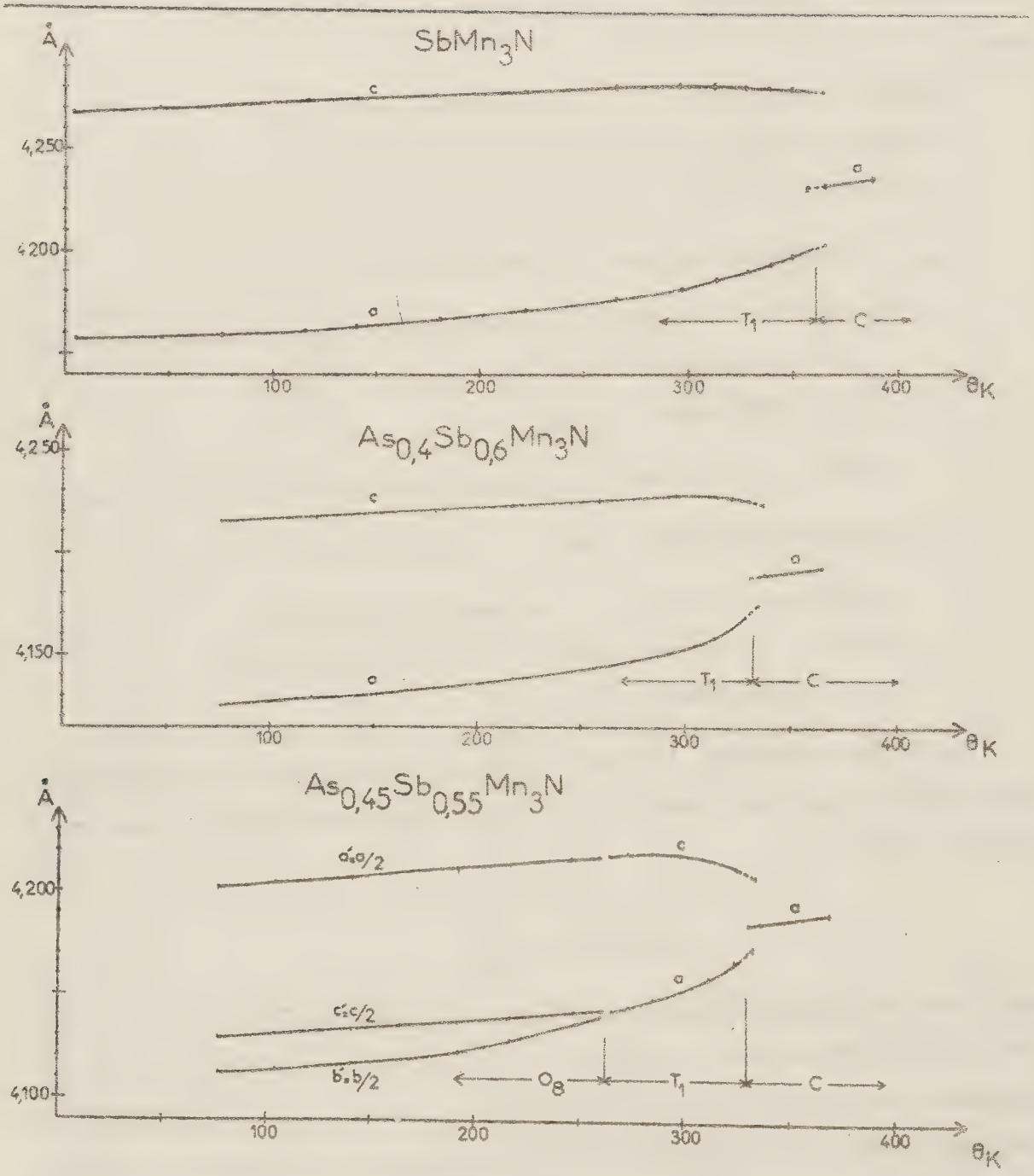


Fig. 37 a - Variation des paramètres en fonction de la température.

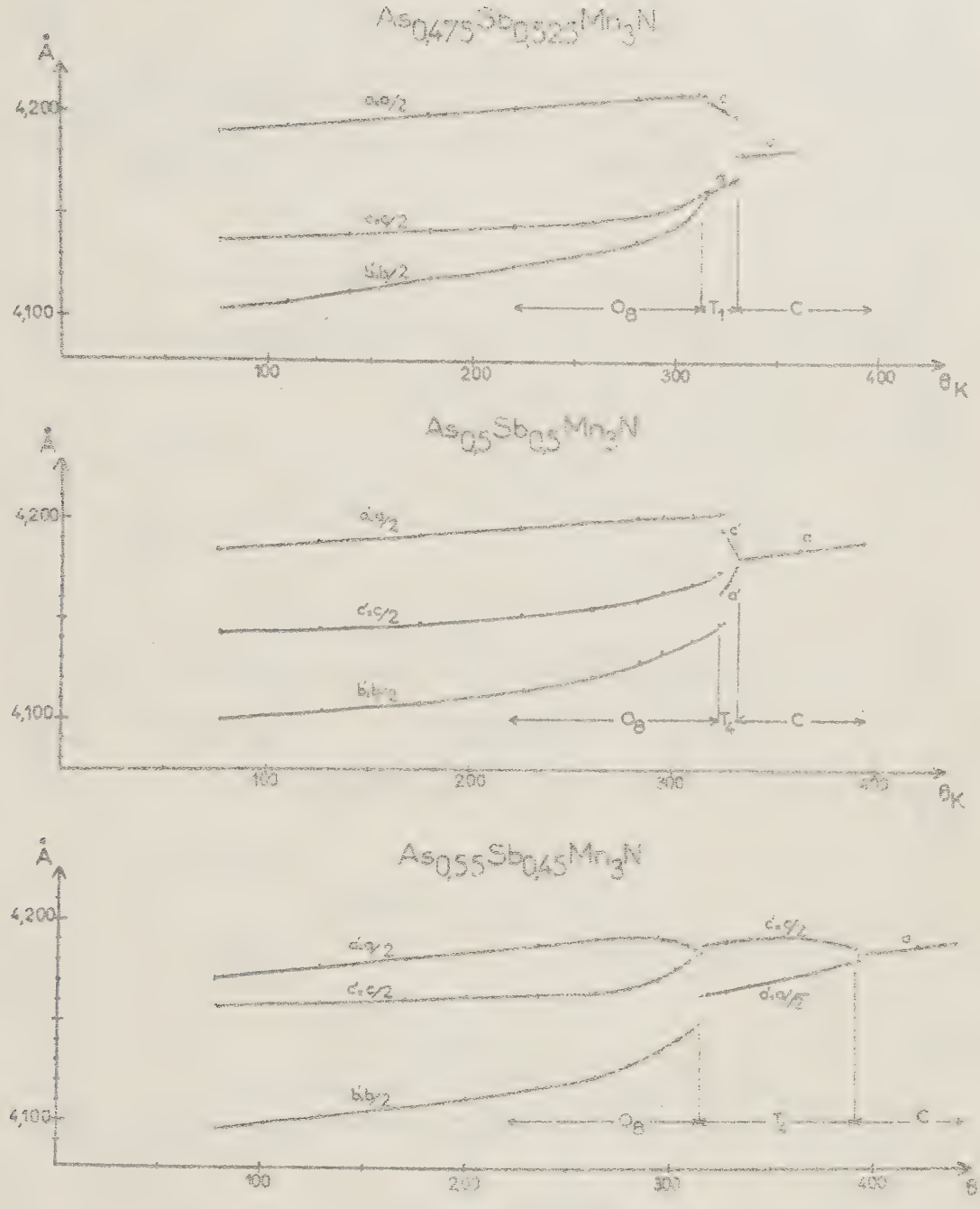


Fig. 37 b - Variation des paramètres en fonction de la température.

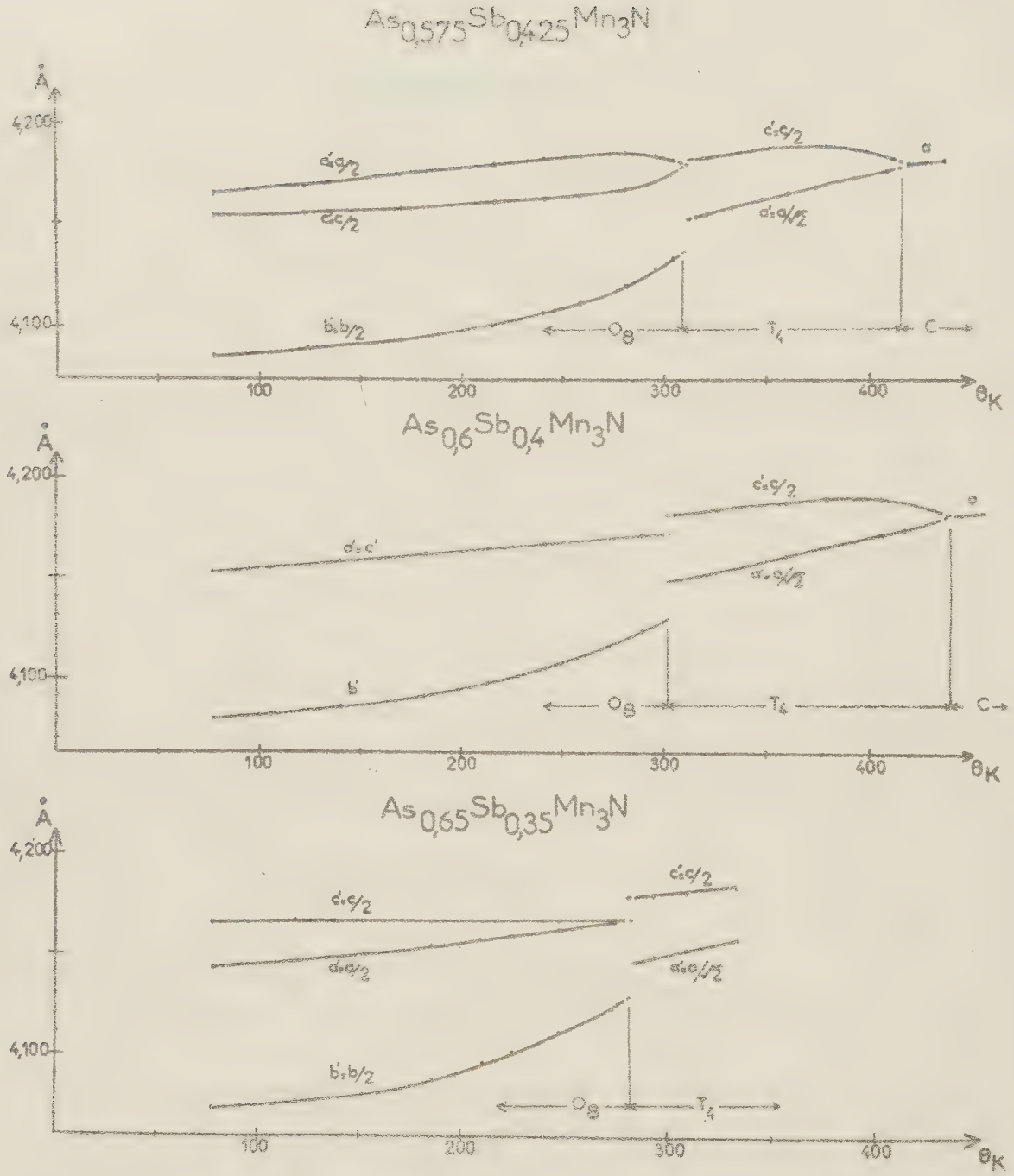


Fig. 37 c - Variation des paramètres en fonction de la température.

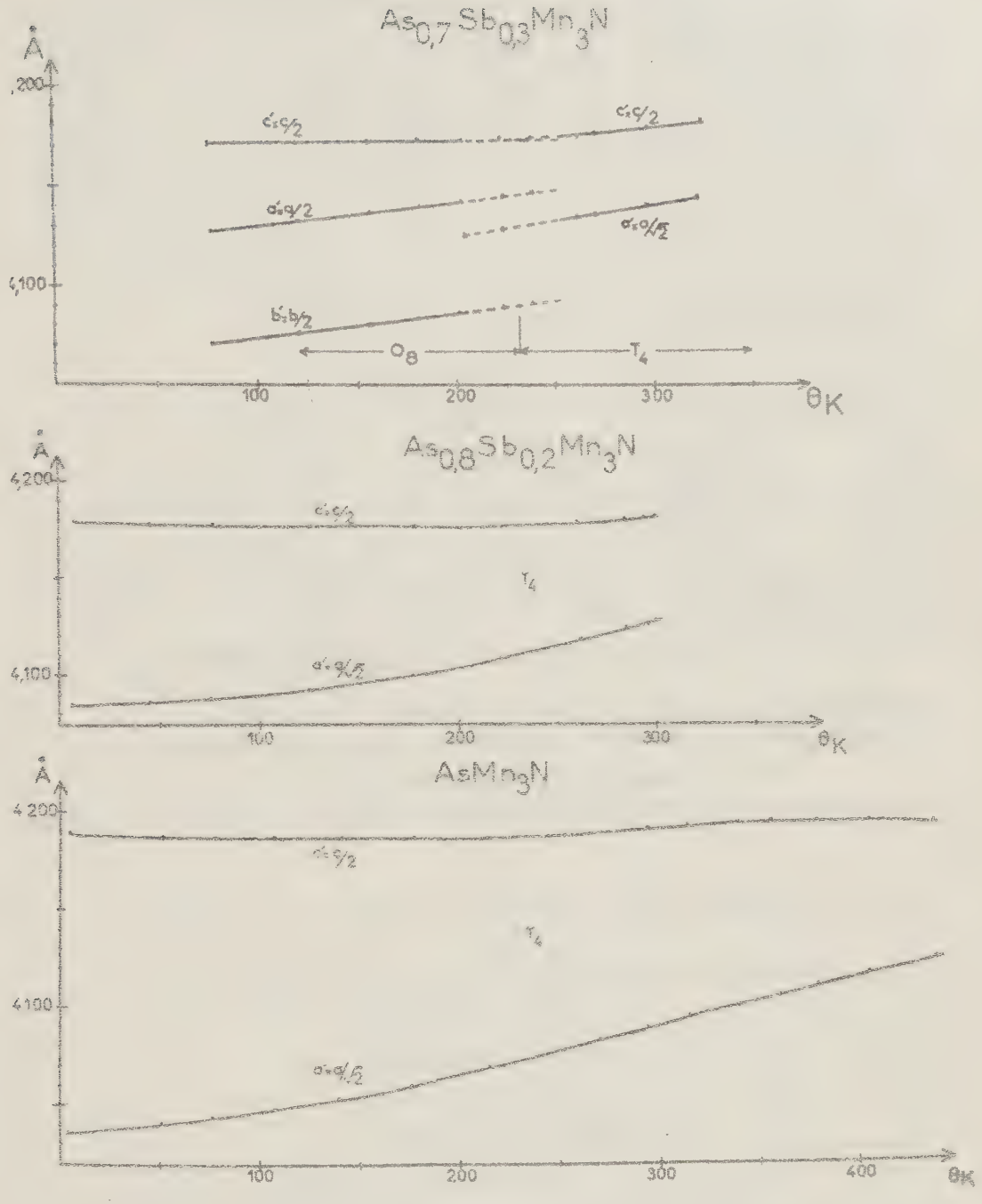


Fig. 37 d - Variation des paramètres en fonction de la température.

hkl	$1/d^2$ exp.	$1/d^2$ calc.	Intensités calculées α=0	α=0,01	α=0,015	α=0,02	Intensités exp.
111		0,04320	0	0	0	0	0
200	0,05665	0,05671	99	103	106	110	
002	0,05768	0,05767	98	98	98	98	8,6 ± 0,1
020	0,05839	0,05842	97	100	103	106	
202	0,11431	0,11439	338	332	326	321	
220	0,11515	0,11514	335	344	358	367	
022	0,11605	0,11610	332	326	32	315	
311	0,15663	0,15665	0	14	31	54	0,85±0,05
113		0,15855	0	0	0	0	0
131	0,15951	0,15942	0	14	30	53	0,85±0,05
222	0,17279	0,17282	4420	4210	4080	3900	100
400	0,22687	0,27686	906	895	880	865	
004	0,23071	0,23069	878	878	878	878	
040	0,23371	0,23370	858	848	834	819	
313	0,27190	0,27198	0	5,5	12,5	21,5	
331		0,27349	0	0	0	0	
131	0,27553	0,27541	0	5,5	12,5	21,5	
402		0,28454	35	37	40	45	
420		0,28529	34	32	31	28	
204		0,28741	34	35	36	37	
024		0,28912	34	34	35	36	5,8 ± 0,2
240		0,29043	34	31	30	27	
042		0,29139	33	36	39	43	
422	0,34305	0,34297	141	145	151	159	
224	0,34383	0,34384	140	146	155	169	
242	0,34801	0,34810	138	143	148	155	

TABLEAU XI - $(As_{0,525}Sb_{0,475})Mn_3N$: Indexation de la maille orthorhombique.

x	x_T	α
0	0,195 ± 0,002	
0,1	0,204 ± 0,002	
0,2	0,213 ± 0,002	
0,3	0,222 ± 0,002	
0,475	0,235*	0,015 ± 0,001

* évalué d'après la relation $x_T = \frac{1}{4} - \alpha$

TABLEAU XII - $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$: Coefficient de déplacement des atomes de manganèse Mn_1 pour les phases T_4 et O_8.

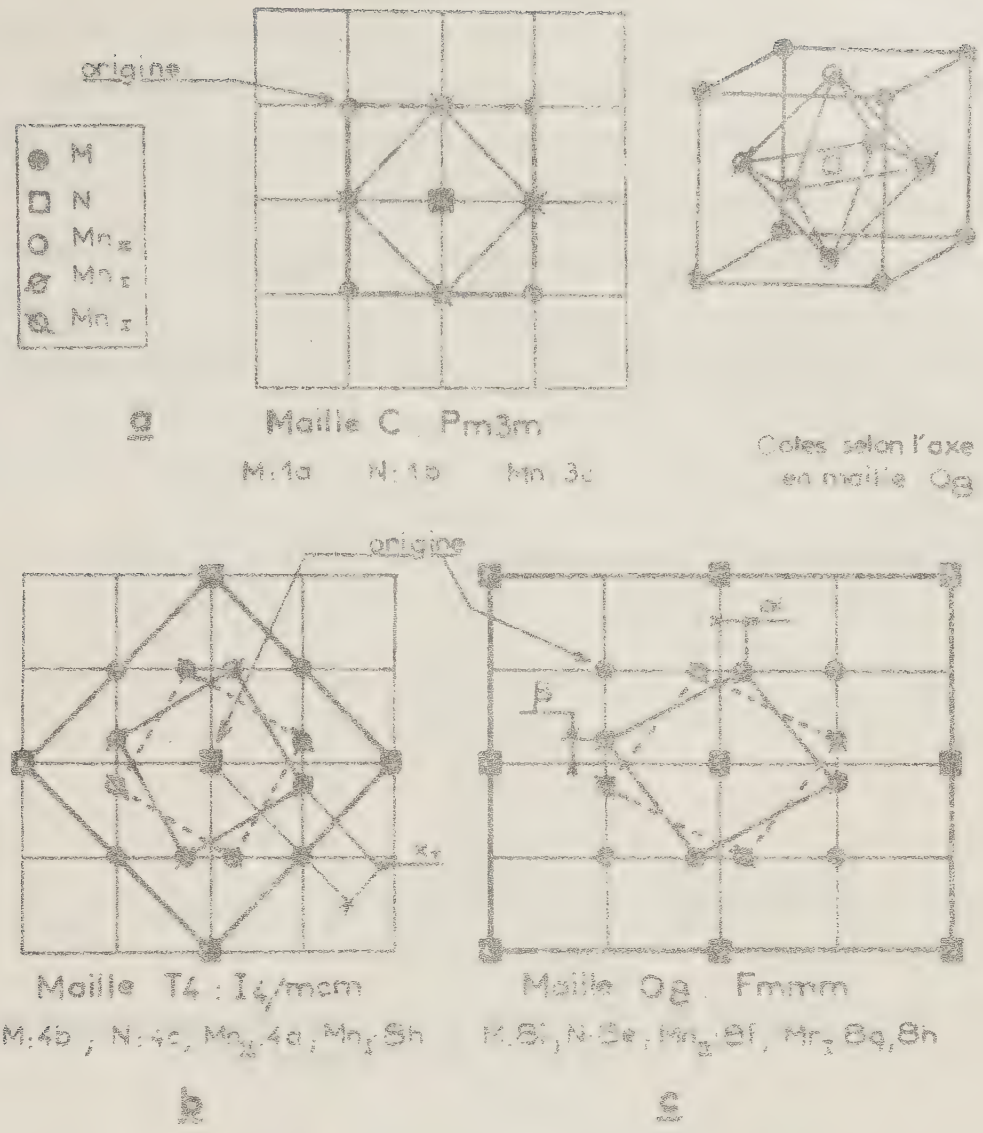


Fig. 38 - Structure des mailles C, T_4, O_g.

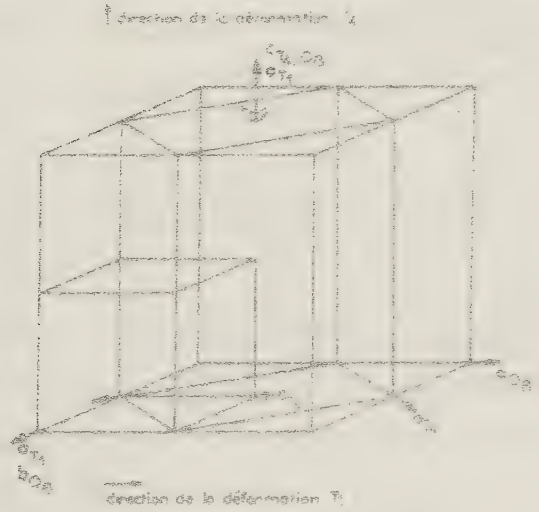


Fig. 39 - Association des mailles C, T_4, O_g.

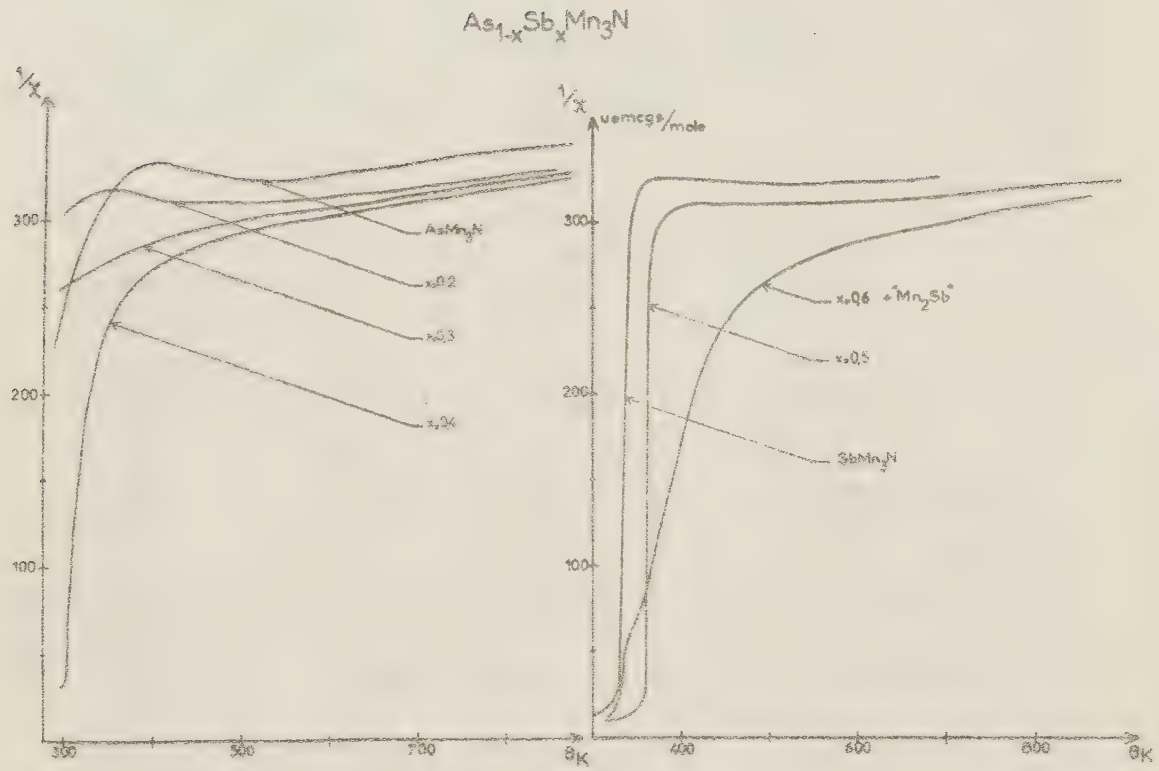


Fig. 40 - $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ - Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

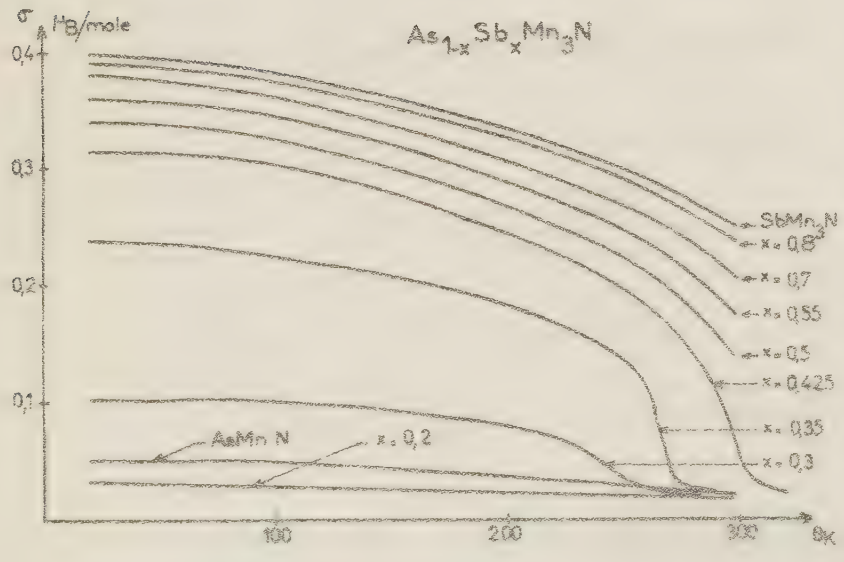


Fig. 41 - Variation de l'aimantation en fonction de la température.

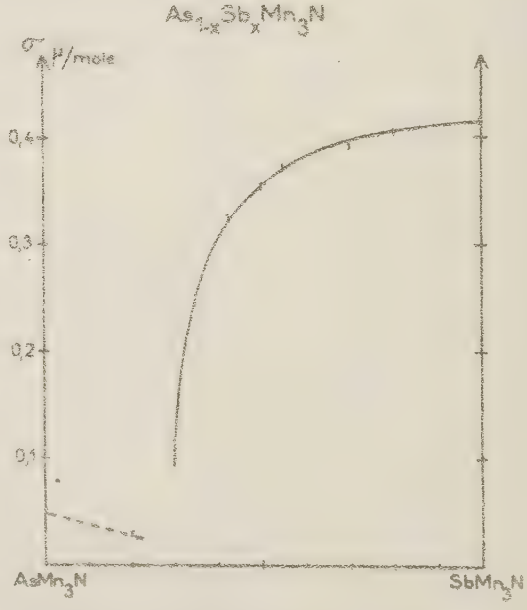


Fig. 42 - Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la composition.

Les raies supplémentaires (311) et (131) les plus sensibles au paramètre α de rotation des octaèdres ont été utilisées pour évaluer α. Les intensités des raies précédentes comparées aux intensités des raies (200) et (222) peu sensibles à la rotation, permettent de déduire que $\alpha = 0,015 \pm 0,001$. Ce coefficient α peut être comparé au coefficient x_T qui définit la rotation dans la structure quadratique T_4 (fig. 38) : $x_T = \frac{1}{4}\alpha$ (tableau XII). Il en résulte que la rotation des octaèdres est peu affectée par la déformation T_1 en structure O_8 : l'axe et l'amplitude du pivotant sont conservés au cours du passage $O_8 \rightleftharpoons T_4$ ce que vérifie l'égalité $\left(I_{(311)} + I_{(131)}\right)_{O_8} = \left(I_{(211)}\right)_{T_4}$.

Les matrices de transformation des indices de Miller entre les différentes mailles sont :

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{T_4} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{O_8}$$

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{O_8} = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{T_1}$$

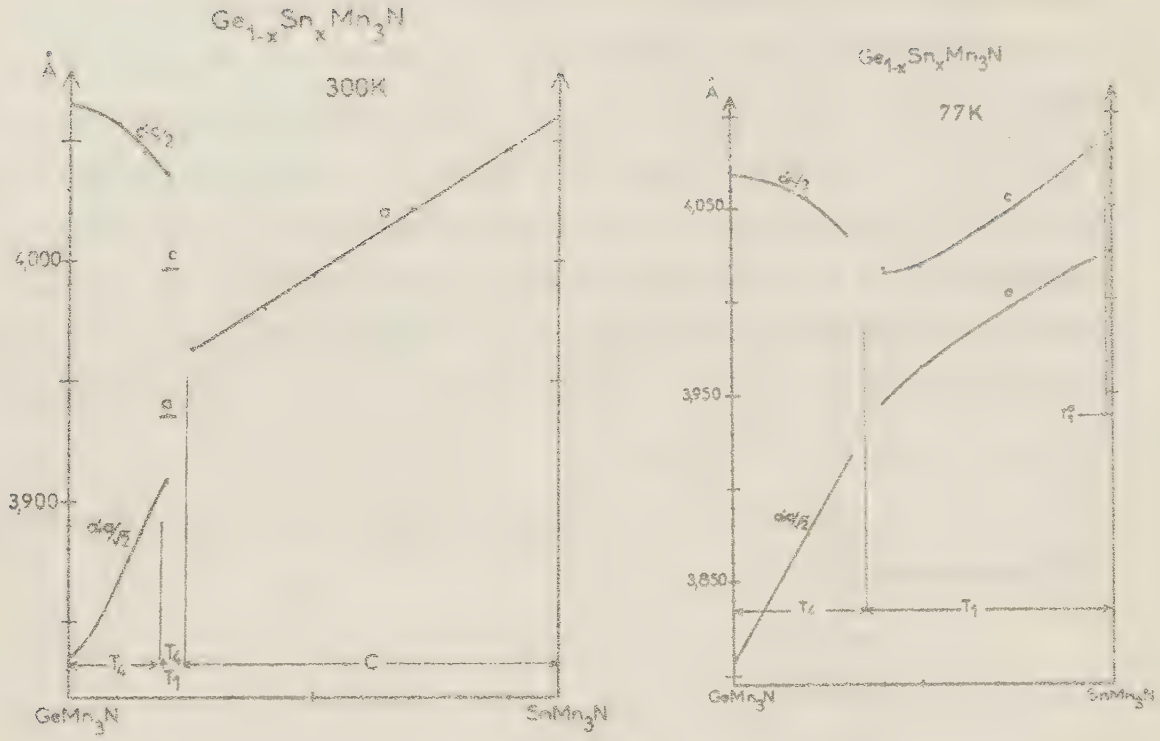
$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{O_8} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{T_4}$$

V-B-5 - Etude magnétique

Les propriétés magnétiques du système $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ résultent de l'évolution progressive des caractéristiques magnétiques de $AsMn_3N$ et $SbMn_3N$.

1 - Propriétés magnétiques dans le domaine de composition $1 \geqslant x \geqslant 0,7$

L'aimantation à saturation de $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ diminue d'abord lentement au cours de la substitution de l'antimoine par l'arsenic, puis décroît plus rapidement dans le domaine O_8 sans toutefois présenter de discontinuité au passage $T_1 \rightarrow O_8$ (fig. 42).



- a - - b -

Fig. 43 - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation des paramètres en fonction de la composition à 300 K (a) et à 77 K (b).

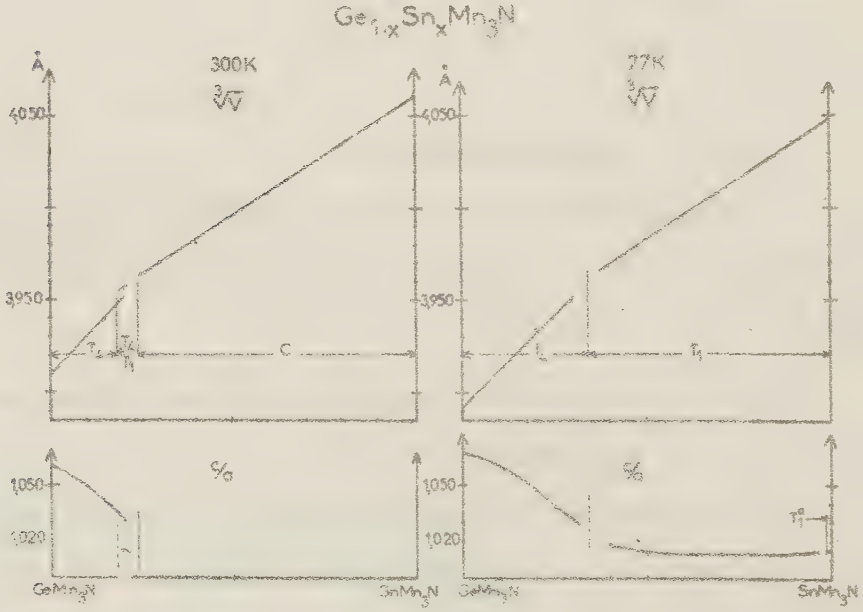


Fig. 44 - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation du rapport c/a et du volume en fonction de la composition.

La variation thermique de l'aimantation est marquée par une brutale discontinuité soit à la transition $T_1 \rightleftharpoons C$ dans le domaine T_1, soit à la transition $O_8 \rightleftharpoons T_4$ dans le domaine O_8 ($T_4 + T_1$) (fig. 41).

2 - Propriétés magnétiques dans le domaine de composition $0 \leqslant x \leqslant 0,3$

$AsMn_3N$ et les phases de composition voisine présentent une très faible aimantation inférieure à 0,05 μ_B/mole à 4,2 K sous 26.600 Oe. (fig. 40).

Conclusion

La structure quadratique de $SbMn_3N$ de type T_1 et la structure quadratique de $AsMn_3N$ de type T_4 interfèrent dans la solution solide $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ pour conduire à une nouvelle phase de structure orthorhombique appelée O_8 : l'association des deux déformations T_1 et T_4 s'effectue dans deux directions orthogonales.

V - C - SOLUTION SOLIDE $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$

Le germanium et l'étain comportent le même nombre d'électrons de valence. Toutefois les nitrures perowskites correspondant à ces deux éléments présentent des déformations quadratiques différentes, respectivement T_4 ($GeMn_3N$) et T_1 ($SnMn_3N$).

V-C-1 - Evolution structurale du système $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$

La solution solide est continue.

1 - A la température ambiante

De $SnMn_3N$ (maille cubique) à $GeMn_3N$ (maille quadratique de type T_4), le système présente successivement trois domaines cristallographiques : les structures extrêmes sont séparées par un étroit domaine de symétrie quadratique de type T_1 (fig. 43 a) :

$1 \geqslant x \geqslant 0,25$: structure cubique

$x \simeq 0,20$: structure quadratique T_1

$0,2 \geqslant x \geqslant 0$: structure quadratique T_4

TABLEAU XV

$(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ - Paramètres réduits au groupement moléculaire

MMn_3N (pour les mailles T_4) à 300 K et à 77 K.

	300 K				77 K					
	a_T	c_T	c/a	$\sqrt[3]{V}/a_c$	a_T	c_T	c/a	$\sqrt[3]{V}/a_c$	x_T	
$GeMn_3N$	3,835	4,065	1,060	3,910	3,808	4,067	1,068	$3,892_5$	$0,17_5$	↑
0,10	3,866	4,057	$1,049_5$	3,928						
0,20 T_4	$3,908_5$	$4,036_5$	$1,032_7$	$3,950_5$	3,864	4,057	1,047	3,934	0,21	
T_1	3,936	3,997	$1,015_4$	3,956						T_4
0,25				3,964	3,895	4,044	1,038	$3,939_5$	0,22	↓
0,30				$3,969_5$	3,911	4,037	1,032	$3,948_5$	$0,23_5$	↓
0,40				3,980	3,945	4,018	$1,018_5$	3,969	0,25	↑
0,50				3,994	3,965	4,018	$1,013_3$	$3,982_5$	0,25	↑
0,60				$4,007_5$						
0,70				4,022	3,991	4,044	$1,013_2$	$4,008_5$	0,25	T_1
0,80				$4,034_5$						
0,90				$4,046_5$	$4,017_5$	$4,072_5$	$1,013_7$	4,036	0,25	↓
0,95				4,054	$4,022_5$	$4,081_5$	$1,014_5$	4,042	0,25	↓
$SnMn_3N$				4,060	$4,028_5$	$4,089_5$	1,015	4,049	0,25	↓

2 - A la température de l'azote liquide

La symétrie est toujours quadratique à 77 K, mais les types structuraux diffèrent selon la composition (fig. 43 b).

$1 \geqslant x \geqslant 0,4$: structure quadratique T_1

$0,3 \geqslant x > 0$: structure quadratique T_4

3 - Evolution avec la composition de l'amplitude de rotation des octaèdres en structure T_4

De $GeMn_3N$ à $Ge_{0,7}Sn_{0,3}Mn_3$, l'amplitude du pivotement des octaèdres diminue (tableau XV). La détermination du coefficient de rotation x_T repose sur l'évaluation du rapport des intensités (112) et (200) (indexation en maille T_4 des raies (101) et (110) de la maille quadratique T_1). Très sensible au déplacement des atomes de manganèse Mn_I, ce rapport est égal à deux dans la structure T_1 où la rotation est nulle ($x_T = 0,25$). Il diminue rapidement et devient inférieur à 1 pour $x < 0,20_5$ (fig. 45). La méthode, basée sur la comparaison de raies voisines et d'intensités comparables, élimine les erreurs systématiques déjà explicitées (Chapitre II).

Nous constatons également que la diminution de l'amplitude de pivotement des octaèdres s'accompagne d'une diminution du rapport c/a de la structure T_4.

V-C-2 - Détermination du diagramme de phases du système $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$

1 - Domaine T_1 : $1 \geqslant x \geqslant 0,4$

Cet intervalle de composition est caractérisé par l'évolution des déformations de $SnMn_3N$ en fonction de la substitution par le germanium (fig. 48). Les déformations T_1^a et T_1^c disparaissent très rapidement au profit d'une extension des domaines intermédiaires T_1^b et C_t^a :

1. Une substitution de 5 % de germanium à l'étain stabilise la forme T_1^b à très basse température.
2. La discontinuité des paramètres à la transition C_t^a T_1^c diminue avec la teneur en germanium et devient nulle au voisinage de la composition $(Ge_{0,2}Sn_{0,8})Mn_3N$: la forme quadratique intermédiaire

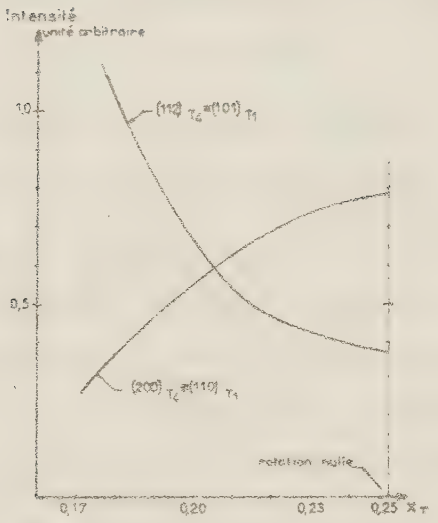


Fig. 45 - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation de l'intensité des raies (112) et (200) de la structure quadratique T_4 en fonction du pivotement des octaèdres.

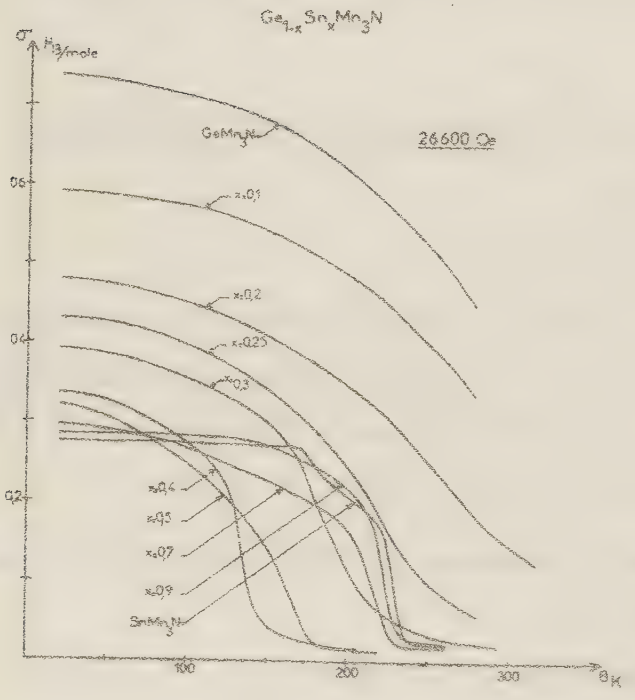


Fig. 46 - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation de l'aimantation en fonction de la température.

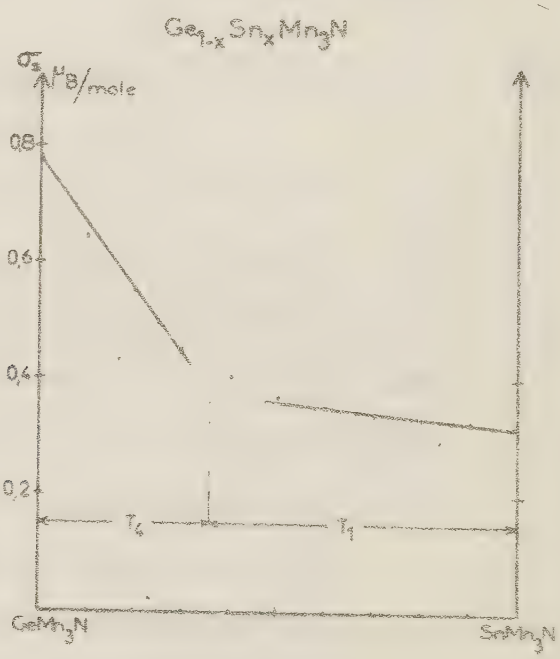
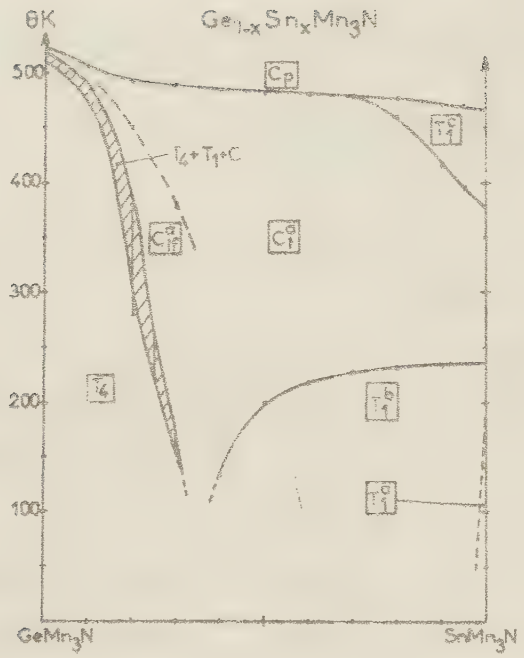


Fig. 47 - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la composition.

TABLEAU XV- A

$(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ - Températures de transition et aimantation à saturation.

x	Θ_K							σ_s μ_B/mole
	$T_1^a \rightleftharpoons T_1^b$	$T_1^b \rightleftharpoons C_t^a$	$C_t^a \rightleftharpoons T_1^c$	$T_1^c \rightleftharpoons C_p$	$C_t^a \rightleftharpoons C_p$	$T_4 \rightleftharpoons T_1$	$T_1 \rightleftharpoons C_t^a$	
$GeMn_3N$					525	510	520	$0,79_2$
0,10					505			$0,64_2$
0,20					500	280	380	$0,55_2$
0,25					495	220	265	$0,49_5$
0,30					490	165		$0,45_5$
0,40		136			490			0,41
0,50		200			485			0,37
0,60		218			482			0,35
0,70		228			480			0,34
0,80		232	460	480				$0,33_2$
0,90		236	415	475				$0,32_6$
0,95		237	395	470				0,32
$SnMn_3N$	I87	237	368	470				$0,31_2$



C_p : cubique - para

C^a_t : cubique - AF triangulaire

C^a_{tf} : cubique - AF triangulaire à composante ferromagnétique

T^a_1 : quadratique $c/a > 1$

T^b_1 : quadratique $c/a > 1$

T^c_1 : quadratique $c/a < 1$

T_4 : quadratique - pivotement des octaèdres

Fig. 48 - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Diagramme de phases.

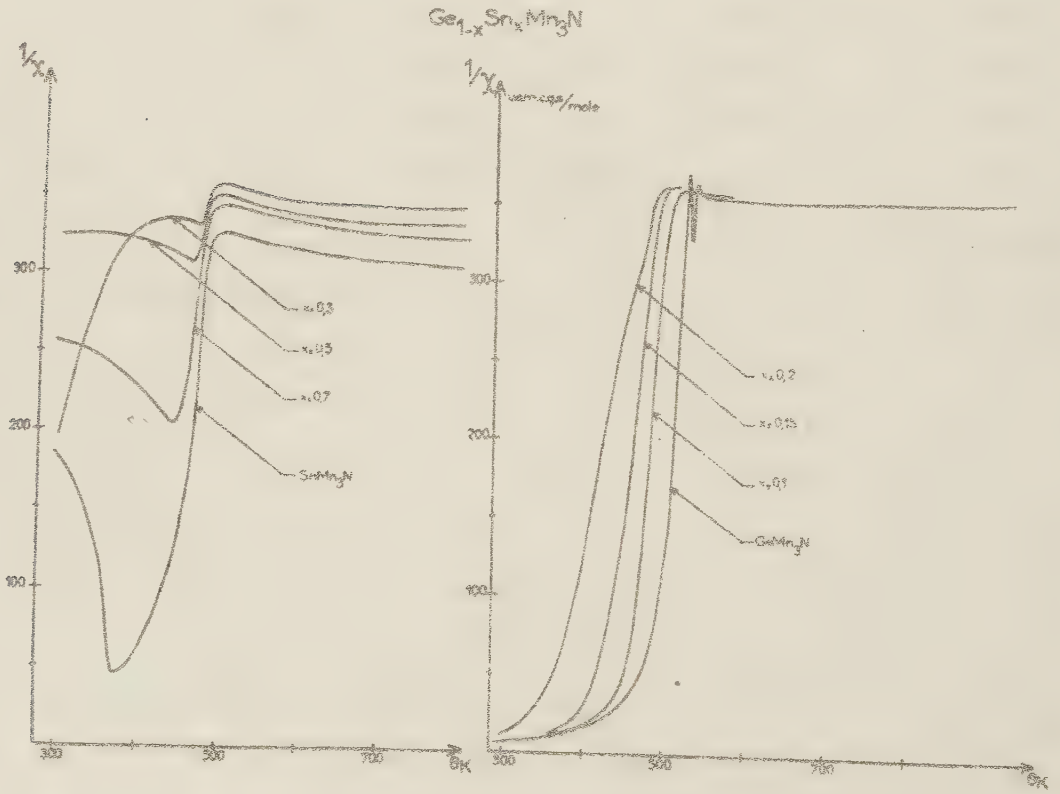


Fig. 49 - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ - Variation de l'inverse de susceptibilité en fonction de la température.

T_1^c n'existe plus au-delà de cette dernière composition (fig. 50 a).

En conséquence, la structure quadratique de basse température correspond à la structure T_1^b de $SnMn_3N$ dans la plus grande partie du domaine de composition ($0,95 \geqslant x \geqslant 0,4$). La transition $T_1^b \rightleftharpoons C_t^a$ s'effectue sans variation de volume appréciable : le point de transition Θ_T diminue d'abord lentement lorsque la teneur en germanium augmente, puis plus rapidement à l'approche du domaine T_4 de type $GeMn_3N$ (fig. 48).

2 - Domaine T_4 : $0,3 \geqslant x \geqslant 0$

La séquence structurale observée dans ce domaine est identique à celle de $GeMn_3N$: les composés de structure quadratique T_4 à basse température évoluent vers la structure cubique lorsque la température s'élève. Le passage dans le domaine cubique est précédé d'un étroit domaine où apparaissent simultanément les deux formes quadratiques T_4 et T_1 et la forme cubique (fig. 50 b). Les températures de transition T_4 T_1 C diminuent rapidement lorsque la concentration en étain augmente : compte-tenu de l'étroitesse du domaine T_1 et de la décroissance très rapide de la température de transition avec la composition, un très faible gradient de composition suffit alors pour expliquer la superposition des trois formes T_4, T_1, C dans la zone de transition.

V-C-3 - Evolution de la structure T_4 à la structure T_1

Dans tout le domaine T_1, le rapport c/a à 77 K ne varie pratiquement pas, mais il augmente rapidement en phase T_4 au fur et à mesure que l'on se rapproche de $GeMn_3N$ (fig. 44). Dans le même temps, la rotation des octaèdres augmente. Comme il n'existe pas de discontinuité du rapport c/a entre les deux domaines, le passage de la structure T_1 à la structure T_4 intervient progressivement. La maille T_4 résulte donc de l'addition à la déformation T_1 d'un nouvel accroissement relatif de c vis-à-vis de a, accompagné du pivotement alterné des octaèdres. En conséquence :

1. La conjugaison des deux mécanismes de déformations quadratiques s'effectue suivant le même axe, ce qui explique la valeur particulièrement élevée du rapport c/a de $GeMn_3N$ en maille T_4.

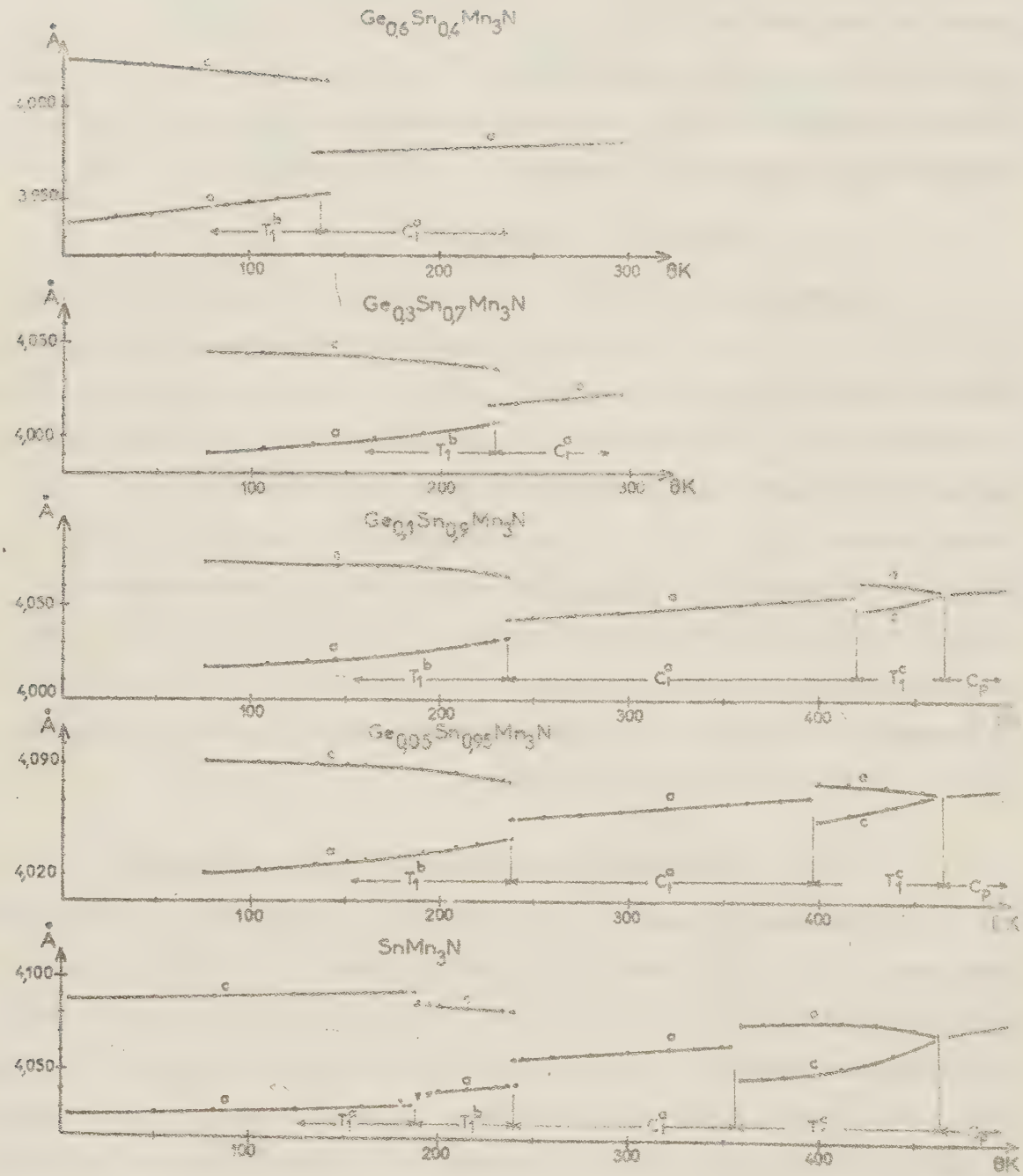


Fig. 50 a - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation des paramètres en fonction de la température.

2. Par élévation de la température, les deux mécanismes de déformations disparaissent successivement selon la séquence :

$$T_4 \longrightarrow T_1 \longrightarrow C$$
$$c/a > c/a$$

V-C-4 - Analyse magnétique

Dans toute l'étendue de la solution solide $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$, il existe une aimantation spontanée à basse température (fig. 46). Bien que les lois de variation de l'aimantation avec la composition soient différentes en structures T_1 et T_4, aucune discontinuité ne sépare les deux formes ce qui confirme l'évolution structurale continue soulignée précédemment (fig. 47).

Les différents domaines mis en évidence par l'étude cristallographique sont marqués par des propriétés magnétiques particulières :

1 - Domaine T_1^b

En raison de la disparition rapide du domaine T_1^a, le domaine "ferromagnétique" T_1^b de $SnMn_3N$ s'étend vers les basses températures. Il est limité à plus haute température par la transition $T_1^b \underset{<}{\overset{\Theta T}{>}} C_t^a$ marquée par la chute brutale de l'aimantation.

2 - Domaine T_1^c

L'analyse thermomagnétique met en évidence le domaine T_1^c grâce à la composante ferromagnétique caractéristique : la remontée de la "susceptibilité" au cours du passage $C_t^a \rightleftharpoons T_1^c$ très importante dans le cas de $SnMn_3N$, se réduit à une légère anomalie sur les courbes thermomagnétiques dès que la substitution atteint 20 % (fig. 49).

3 - Domaine T_4

En maille T_4, les composés présentent une aimantation spontanée qui disparaît lentement par élévation de la température. La température de transition diminue au cours de la substitution du germanium par l'étain.

4 - Domaine C_t^a

La forme antiferromagnétique C_t^a de type triangulaire de $SnMn_3N$

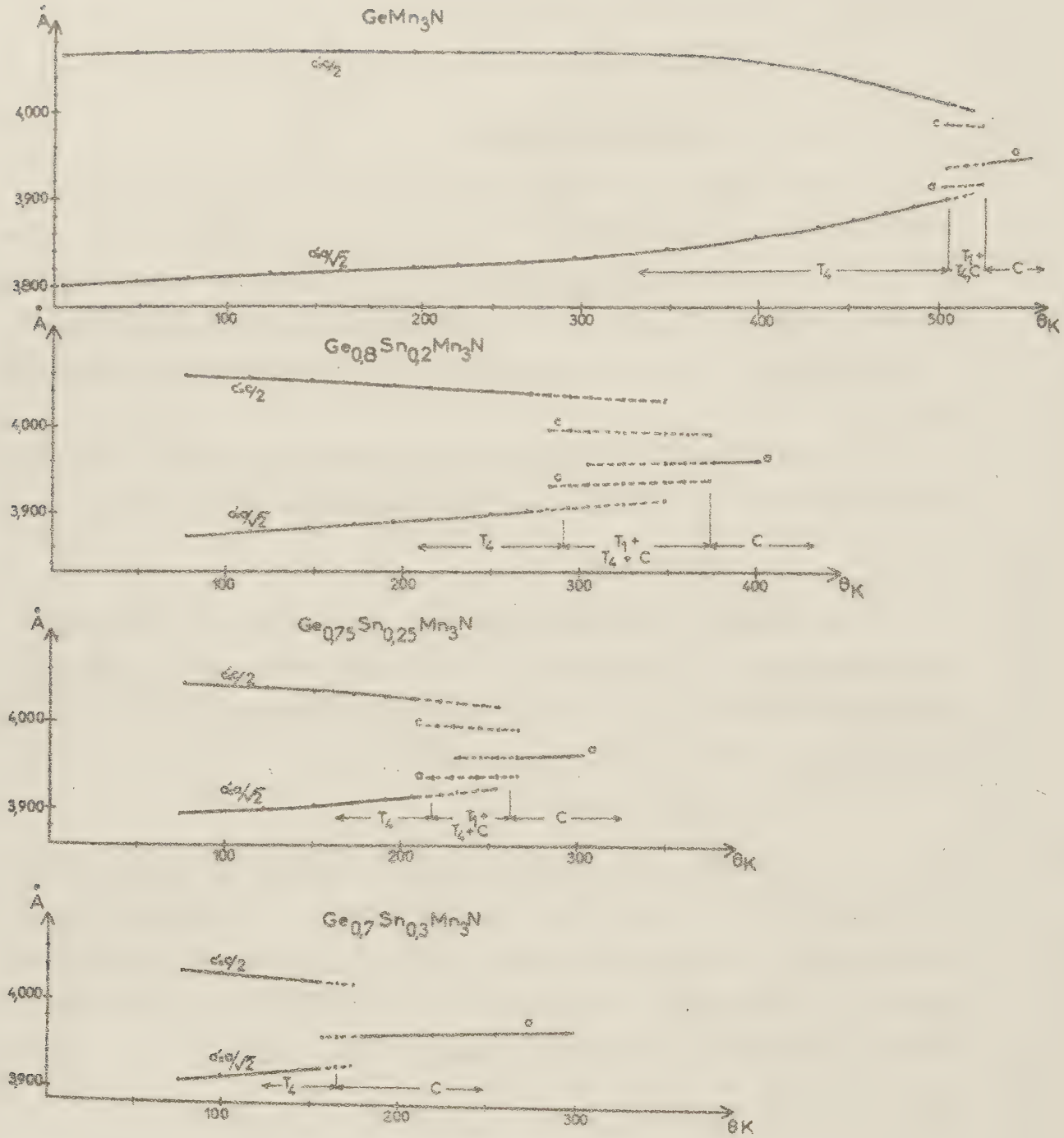


Fig. 50b - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation des paramètres en fonction de la température.

s'étend jusqu'à $GeMn_3N$: les courbes de variation de susceptibilité avec la température des composés $(Ge_{0,8}Sn_{0,2})Mn_3N$ et $(Ge_{0,7}Sn_{0,3})Mn_3N$ montrent l'existence d'une transition qui s'apparente au passage $C_t^a \rightleftharpoons C_p$ déjà observé dans les composés plus riches en étain (fig. 49). Cette observation fournit une explication a posteriori des singularités magnétiques de $GeMn_3N$: elles correspondent donc aux trois transitions $T_4 \rightleftharpoons T_1$, $T_1 \rightleftharpoons C_t^a$ et $C_t^a \rightleftharpoons C_p$.

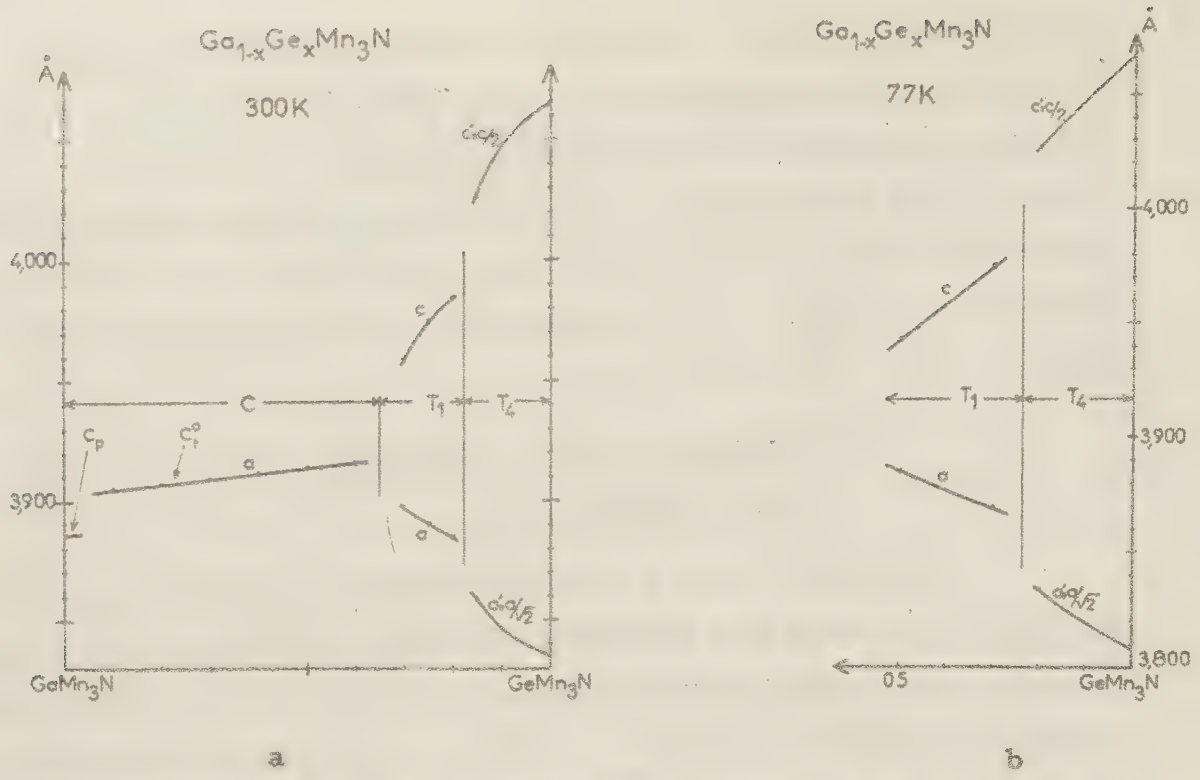
5 - Phénomène lié à la rotation des spins en structure antiferromagnétique

Nous savons qu'en structure antiferromagnétique triangulaire, une rotation de spins peut intervenir, généralement marquée par l'apparition d'une composante ferromagnétique (cas de $AgMn_3N$). L'étude du diagramme de phases de la solution solide ($AgMn_3N$-$CuMn_3N$ (chapitre V-A) a montré que la rotation de spins et la composante ferromagnétique augmentent à l'approche du domaine de la déformation T_1.

L'étude de la susceptibilité de la solution solide $(Ge_{0,7}Sn_{0,3})Mn_3N$ conduit à la même remarque : à l'approche du domaine quadratique T_4 une rotation de spins en structure triangulaire intervient dans le domaine C_{tf}^a . En effet, la chute d'aimantation se manifeste vers 400 K , soit à une température bien supérieure à la transition $T_4 \xrightarrow{T_1} C$ (165 K).

V - D - ANNEXE - SOLUTION SOLIDE $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$

L'étude de la solution solide $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ a montré sans ambiguïté que les déformations quadratiques de $SbMn_3N$, T_1 et T_4 de $AsMn_3N$ pouvaient conjuguer leurs effets dans deux directions perpendiculaires et conduire à la structure orthorhombique O_8. L'étude de la solution solide $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ suggère également que la déformation de $GeMn_3N$ résulte de la conjugaison des deux déformations quadratiques T_1 et T_4, associées cette fois suivant le même axe d'ordre quatre. Cependant, au cours de l'évolution thermique de $GeMn_3N$ et des solutions solides $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$, il ne nous a pas été possible de séparer nettement le domaine T_1 toujours associé dans la zone de transition aux formes T_4 et cubique.



a b

Fig. 51 - $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$: Variation des paramètres en fonction de la composition à 300 K (a) et à 77 K (b).

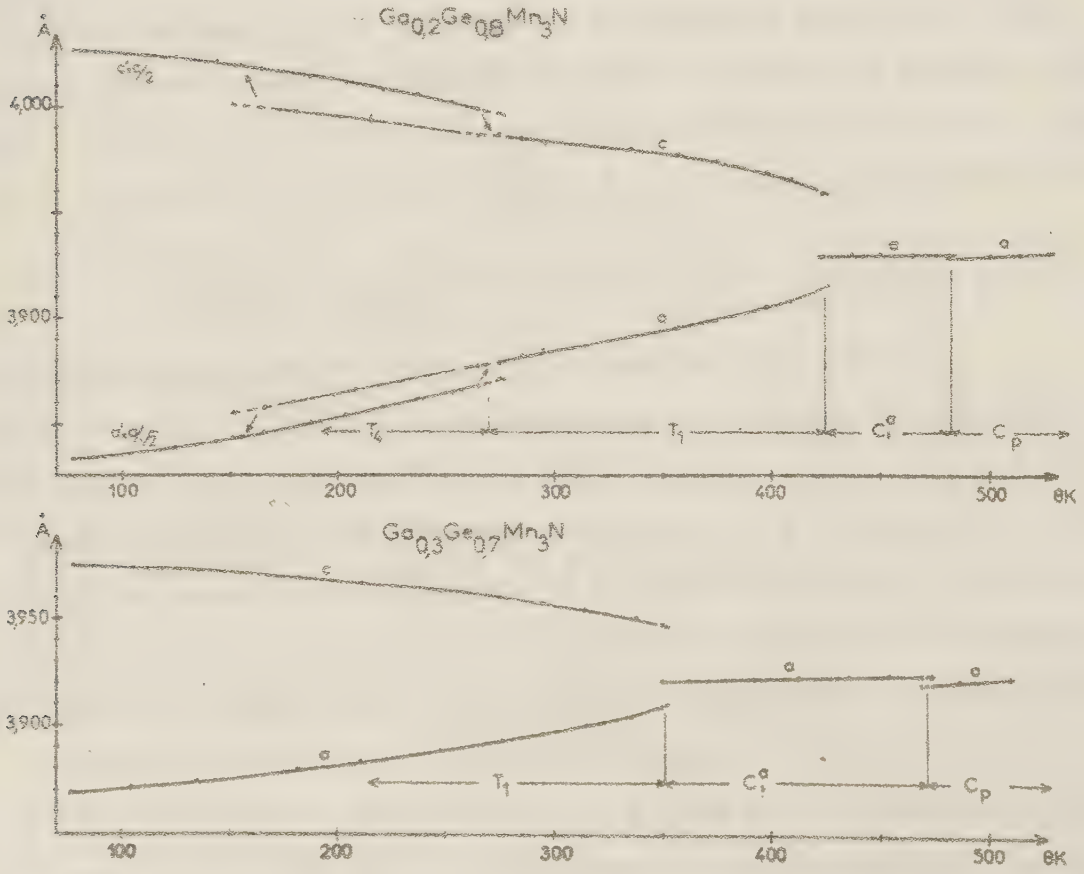


Fig. 52 - Variation des paramètres en fonction de la température

Au cours d'une première étude du système $GaMn_3N$-$GeMn_3N$ effectuée à la température ordinaire, Madar a mis en évidence l'existence d'un large domaine T_1 séparant les domaines T_4 et cubique à l'approche de $GeMn_3N$. Nous avons donc orienté notre choix sur l'étude thermique de la solution solide $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3$.

V-D-1 - Etude structurale du système $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$

1 - A la température ambiante (rappel des résultats de Madar)

La solution solide $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$ se décompose en trois domaines cristallographiques : un domaine quadratique de type T_1 sépare les domaines cubique et quadratique de type T_4 respectivement de $GaMn_3N$ et $GeMn_3N$ (fig. 51 a).

$1 \geqslant x \geqslant 0,85$: structure quadratique de type T_4

$0,8 \geqslant x \geqslant 0,70$: structure quadratique de type T_1

$0,6 \geqslant x \geqslant 0$: structure cubique.

2 - A la température de l'azote liquide

Nous avons limité notre étude à l'intervalle de composition compris entre $GeMn_3N$ et $(Ga_{0,5}Ge_{0,5})Mn_3N$ dans le but de comparer les structures T_1 et T_4. A basse température, les déformations T_1 et T_4 s'étendent sur un domaine de composition nettement plus grand qu'à 300 K (fig. 51 b).

V-D-2 - Détermination du diagramme de phases du système $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$

Analyses cristallographique et magnétique

Le système $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$ est constitué par trois zones distinctes :

1 - Un domaine cubique : $0 \leqslant x \leqslant 0,4$

Il est caractérisé à basse température par l'existence d'un ordre antiferromagnétique triangulaire du type $GaMn_3N$ (fig. 55). Le point de transition AF $\rightleftharpoons$ para, marqué par une discontinuité de paramètre, augmente avec la teneur en germanium.

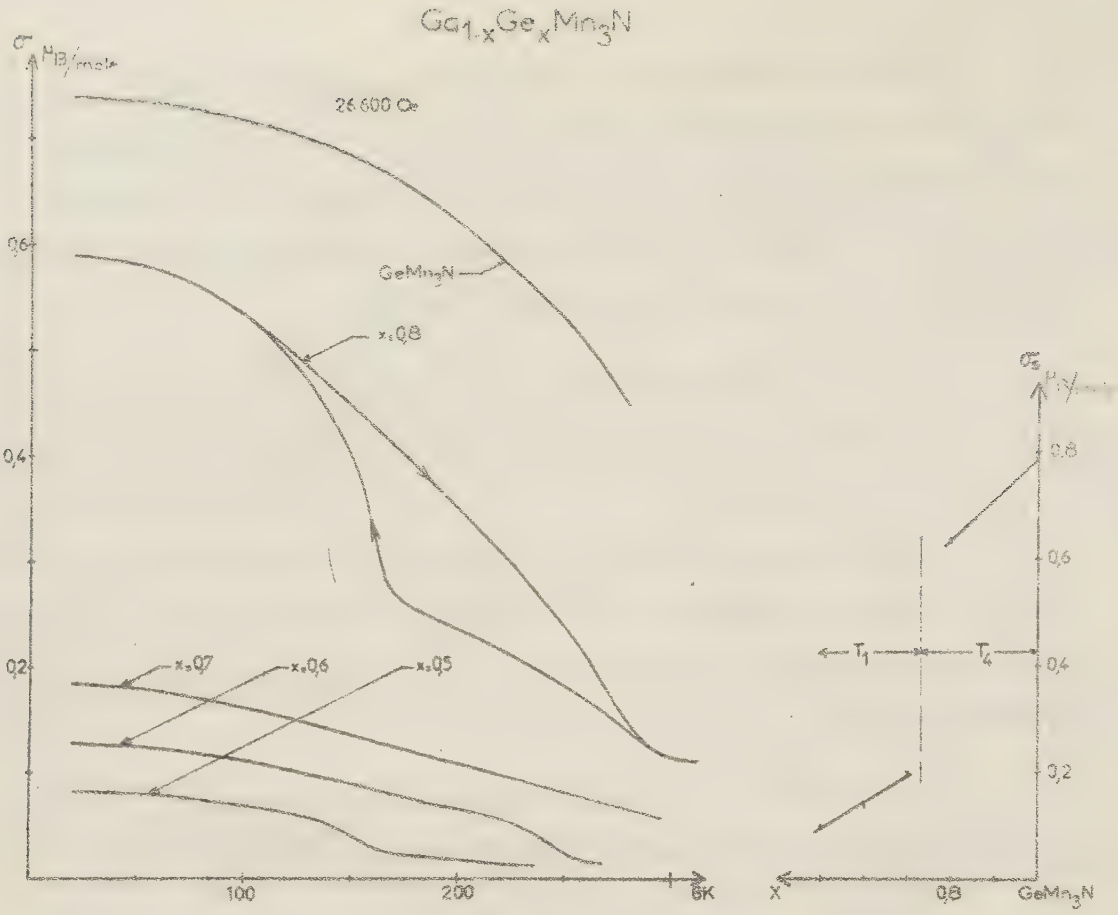


Fig. 53 - $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$: Courbes d'aimantation.

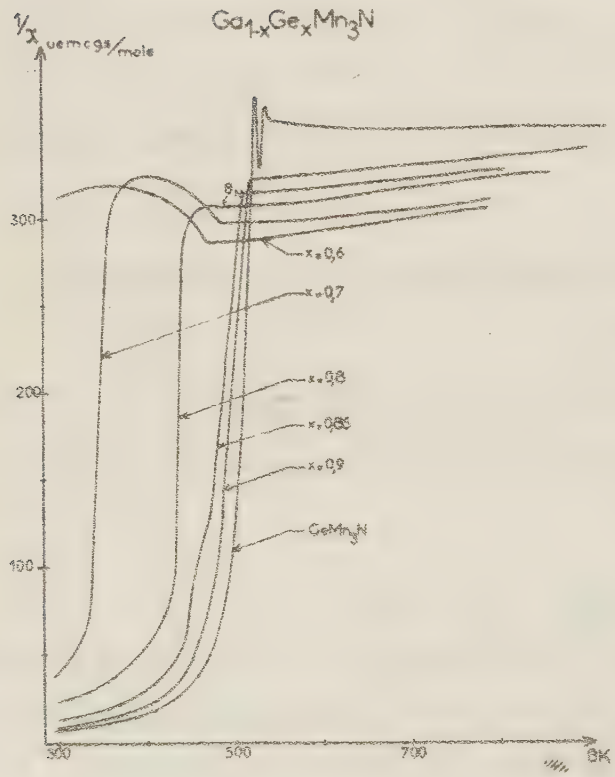


Fig. 54-$(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$: Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

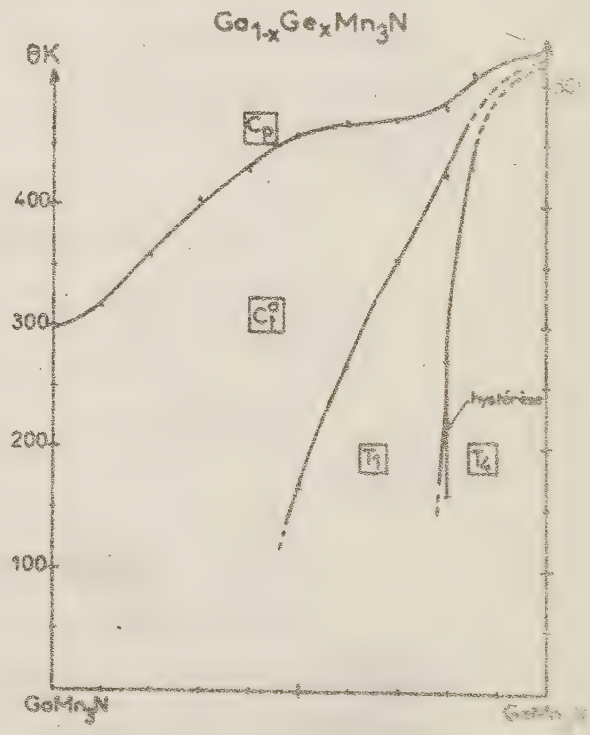


Fig. 55 - $(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3$
Diagramme de phases.

2 - Un domaine de symétrie quadratique de type T_1 :

$0,5 \leqslant x \leqslant 0,7$

A basse température, la forme quadratique de type T_1 présente une faible aimantation spontanée qui décroît au cours du passage à la forme cubique (fig. 53). Cette transition se produit avec une discontinuité du rapport c/a et sans notable variation de volume (fig. 52). Elle conduit au domaine cubique, antiferromagnétique C_t^a.

3 - Un domaine de symétrie quadratique de type T_4 :

$0,8 \quad x \quad 1$

Comparativement au domaine T_1, l'apparition de la déformation T_4 (fig. 53) entraîne une nette augmentation de l'aimantation spontanée et du rapport c/a (fig. 52). L'analyse thermomagnétique montre une première perte d'aimantation associée à la transition $T_4 \rightleftharpoons T_1$, puis une seconde liée au passage à l'état cubique $T_1 \rightleftharpoons C_t^a$ (fig. 53). L'analyse paramagnétique permet de déceler ensuite le passage au paramagnétique $C_t^a \rightleftharpoons C_p$ (fig. 54).

En plus des différentes transitions précédentes caractérisant les passages $T_1 \rightleftharpoons C_t^a$ et $C_t^a \rightleftharpoons C_p$, une nouvelle discontinuité du rapport c/a et une augmentation de volume ($\Delta \sqrt[3]{V} = 0,005$ Å) marque le passage $T_4 \rightleftharpoons T_1$.

Il faut noter qu'une forte hystérèse thermique accompagne la transition $T_4 \rightleftharpoons T_1$ particulièrement importante à la composition $(Ga_{0,2}Ge_{0,8})Mn_3N$: la rotation des octaèdres intervient à plus basse température lors du refroidissement (fig. 52). La forte hystérèse de la transformation $T_4 \rightleftharpoons T_1$ s'observe également sur la courbe d'aimantation (fig. 53).

Complément à l'étude des transitions de $GeMn_3N$ apporté par les solutions solides $GeMn_3N - SnMn_3N$

$GeMn_3N - GaMn_3N$

L'étude des systèmes $(Ge_{1-x}M_x)Mn_3N$ où M = Sn ou Ga, a permis de préciser la structure et les transitions de $GeMn_3N$. Celui-ci présente les transitions successives :

TABLEAU XVI-A

$(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$ - Températures de transition

x	Θ_K		
	$T_4 \rightleftharpoons T_1$	$T_1 \rightleftharpoons C_t^a$	$C_t^a \rightleftharpoons C_p$
$GeMn_3N$	510	520	525
0,90			505
0,80	270	425	480
0,70		350	475
0,60		270	470
0,50		168	460
0,40			430
0,30			405
0,20			359
0,10			317
$GaMn_3N$			298

$T_4 \rightleftharpoons T_1 \quad (c/a > 1)$

$T_1 \rightleftharpoons$ Cubique, antiferromagnétique triangulaire C_t^a

$C_t^a \rightleftharpoons$ Cubique, paramagnétique C_p

A basse température, les mécanismes des déformations T_1 et T_4 associent leurs effets dans la même direction, ce qui se traduit, contrairement à la solution solide $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ par le maintien de la symétrie quadratique et une importante augmentation du rapport c/a.

TABLEAU XVI

$(Ga_{1-x}Ge_x)Mn_3N$ - Paramètres réduits au groupement moléculaire

MMn_3N à 300 K et à 77 K.

	300 K				77 K			
x	a_T	c_T	c/a	$\sqrt[3]{V}/a_c$	a_T	c_T	c/a	$\sqrt[3]{V}/a_c$
$GeMn_3N$	3,935	4,065	1,060	3,910	3,808	4,067	1,068	$3,892_5$
0,9	3,946	4,047	$1,052_2$	3,912				
0,85	$3,958_5$	4,026	$1,043_5$	$3,913_5$				
0,8	3,885	$3,984_5$	$1,025_6$	3,918	$3,833_5$	4,027	$1,050_5$	$3,896_5$
0,7	3,897	3,965	$1,017_5$	3,919	3,869	3,975		
0,6				3,916				
0,5				3,914	$3,883_5$	3,943	$1,015_2$	3,903
0,4				3,912				
0,3				3,909				
0,2				3,907				
0,1				3,905				
$GaMn_3N$				3,885				

T_4 ↑ ↓ T_1 ↓ C ↓

↑ T_4 ↓ ↓ T_1 ↓

CHAPITRE VI

EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES DE $SnMn_3N$ DANS LES SOLUTIONS SOLIDES

Le nitrure $SnMn_3N$ présente dans la série des perowskites un nombre de transitions du premier ordre exceptionnellement élevé (chapitre IV A). Rappelons les symboles utilisés pour désigner les différents domaines de $SnMn_3N$:

T_1^a : structure quadratique $c/a > 1$, $\Theta < 186$ K

T_1^b : structure quadratique $c/a > 1$, $186\ K < \Theta < 237\ K$

C_t^a : structure cubique , antiferromagnétique triangulaire $237\ K < \Theta < 357\ K$

T_1^c : structure quadratique $c/a < 1$, $357\ K < \Theta < 465\ K$

C_p : structure cubique, paramagnétique , $\Theta > 465$ K

Cette diversité des propriétés physiques nous a conduits à compléter l'étude du composé stoéchiométrique par l'analyse des solutions solides. Deux aspects ont retenu notre attention :

1. Action sur le métal Sn
   a) Substitution de l'étain par un métal M de valence inférieure : Ga, In, Ag, Cu.
   b) Substitution de l'étain par un métal M de valence supérieure : Sb.
   c) Substitution de l'étain par un métal M de valence identique : Ge.
2. Action sur le métalloïde N

   Etude des phases $SnMn_3N_x$.

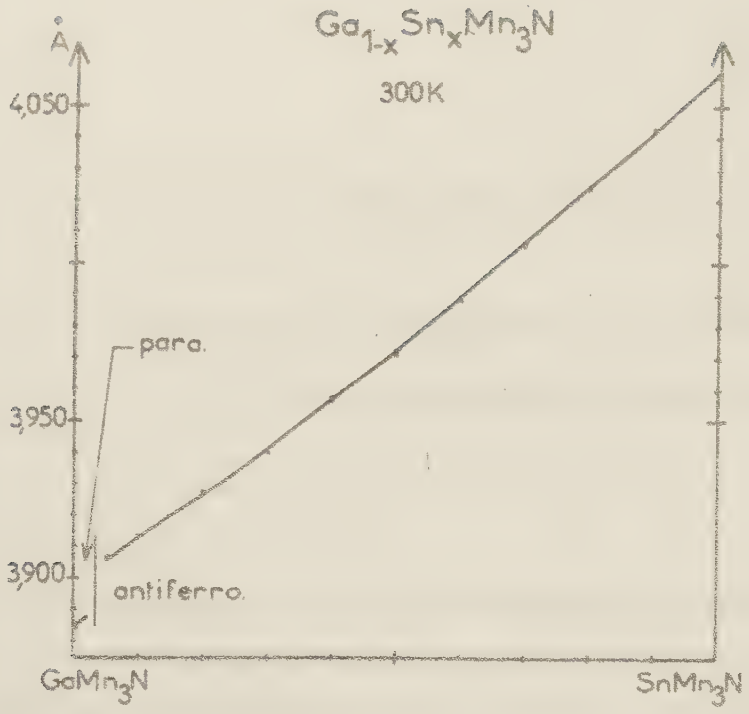


Fig. 56 - $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation des paramètres cristallins.

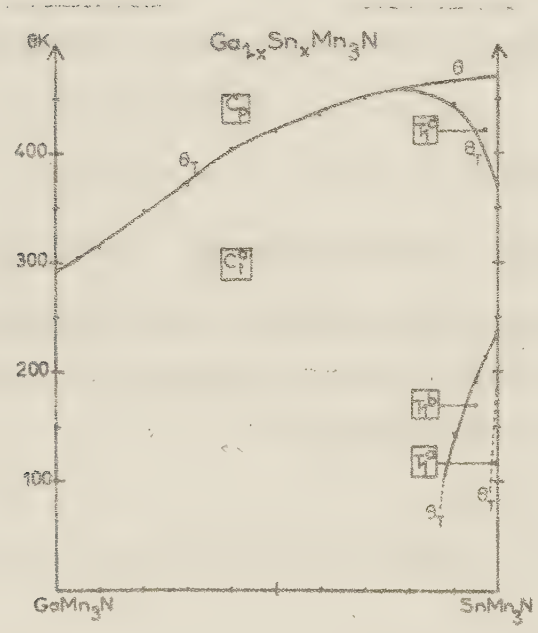


Fig. 57 - $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Diagramme de phases.

VI - A - ETUDE DES SYSTEMES $SnMn_3$-MMn_3N

VI-A-1 - M, élément de valence inférieure à celle de l'étain

1 - Solution solide $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$

La solution solide $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ est totale et de symétrie cubique à la température ambiante (fig. 56).

Détermination du diagramme de phases

Le diagramme de phases a été déterminé en suivant l'évolution des propriétés magnétiques étroitement liées aux propriétés structurales. Le système comprend simplement deux zones distinctes (fig. 57) :

- l'une se rattache à $GaMn_3N$
- l'autre correspond à l'évolution des diverses structures de $SnMn_3N$.

1) $0 \leqslant x \leqslant 0,80$

Dans ce domaine, les composés présentent les propriétés de $GaMn_3N$: la disparition de l'ordre antiferromagnétique s'accompagne d'une contraction de paramètre cristallin lorsque la température s'élève. La température de transition, un peu inférieure à la température ambiante dans $GaMn_3N$ (Θ_T = 298 K) s'élève avec l'augmentation de la teneur en étain ce qui explique la discontinuité de paramètre au voisinage de $GaMn_3N$ (fig. 56).

2) $0,8 \leqslant x \leqslant 1,00$

Dans cet intervalle de composition, nous pouvons suivre l'évolution des propriétés et des diverses transitions de $SnMn_3N$.

- Evolution de la première transition de $SnMn_3N$: la transition $T_l^a \rightleftharpoons T_l^b$ disparaît très rapidement. Elle n'existe plus dès que la teneur en gallium atteint 3 % (fig. 57).
- Evolution de la seconde transition de $SnMn_3N$: la transition $T_l^b \rightleftharpoons C_t^a$ s'étend sur un domaine de concentration en gallium plus large, de l'ordre de 15 %. La température de la transition décroît en même temps que disparaît l'aimantation spontanée. Le maximum d'aimantation à saturation se situe à la composition $(Ga_{0,03}Sn_{0,97})Mn_3N$ (forme T_l^b) : la composante ferromagnétique apparaît plus élevée dans la forme

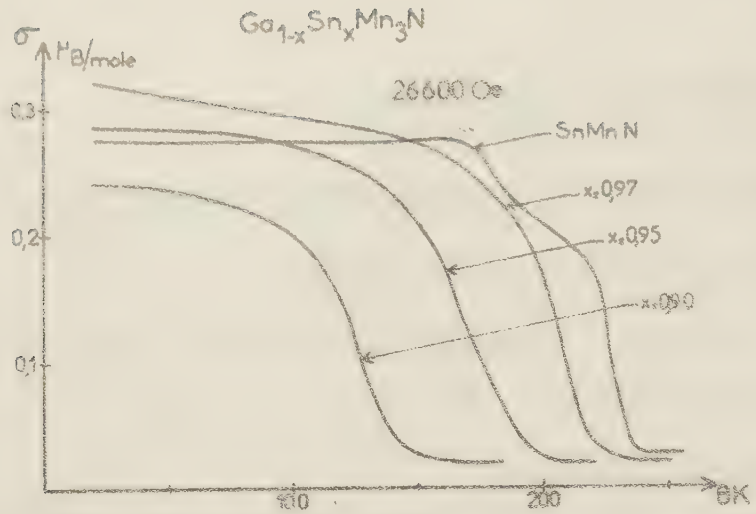


Fig. 58 - $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Courbes d'aimantation.

Fig. 59 - $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Courbes d'inverse de susceptibilité.

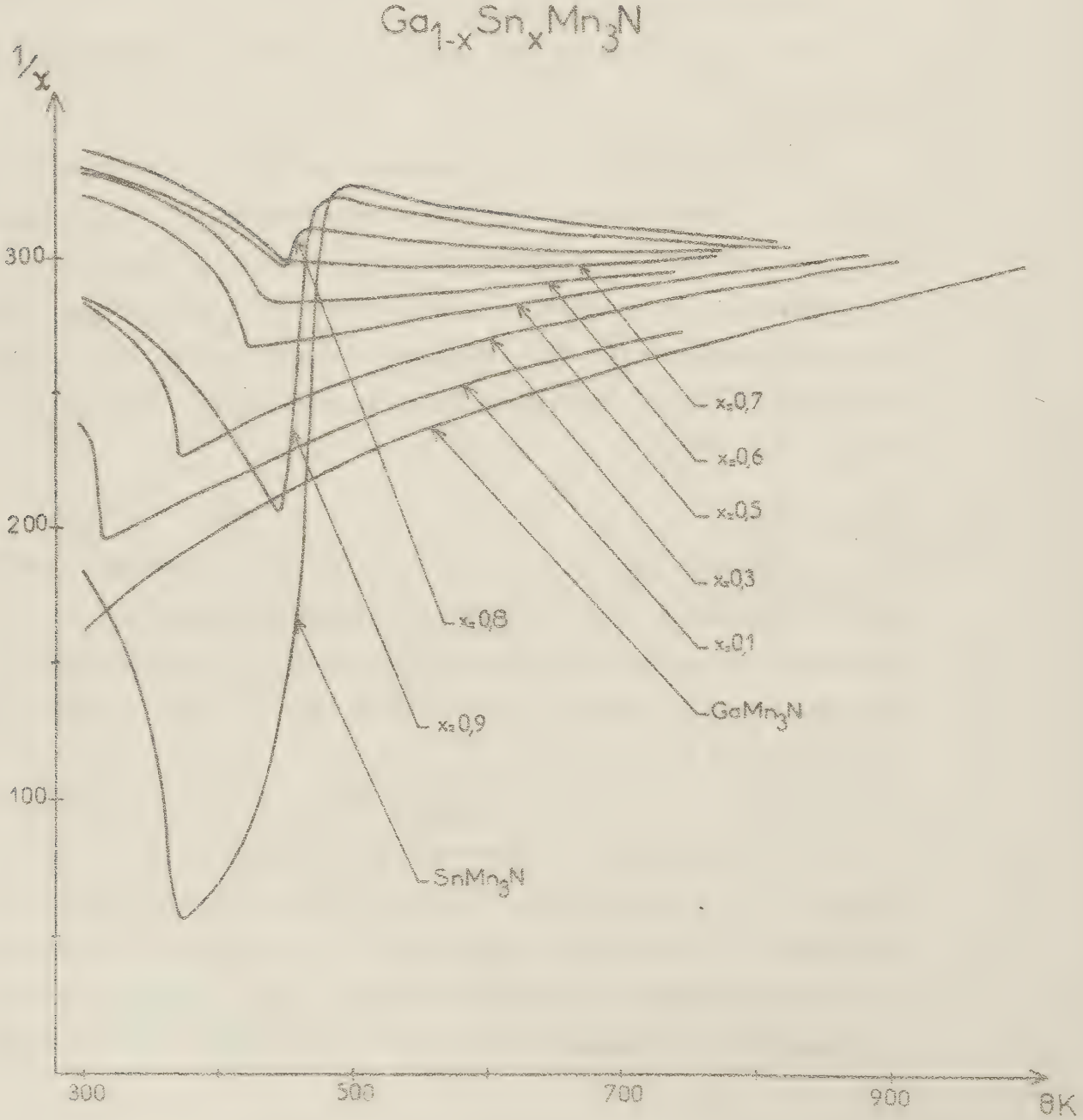


TABLEAU XVII

$(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ - Caractéristiques magnétiques et cristallographiques.

x	^{a} 300 K	Θ_T $T_l^a \rightleftharpoons T_l^b$	Θ_T $T_l^b \rightleftharpoons C_t^a$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons T_l^c$	Θ_T $T_l^c \rightleftharpoons C_p$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons C_p$	σ μ_B/mole
$SnMn_3N$	4, 060	183	237	368	470		$0,31_2$
0, 97			214				$0,38_8$
0, 95	4, 051		190	420	468		$0,31_8$
0, 90	$4,042_5$		143	442	465		0, 28
0, 80	4, 024			452	460		0
0, 70	$4,006_5$					452	
0, 60	3, 989					436	
0, 50	3, 972					420	
0, 40	$3,957_5$					403	
0, 30	3, 941					371	
0, 20	$3,927_5$					348	
0, 10	$3,913_5$					314	
$GaMn_3N$	3, 885*					298	

* état paramagnétique

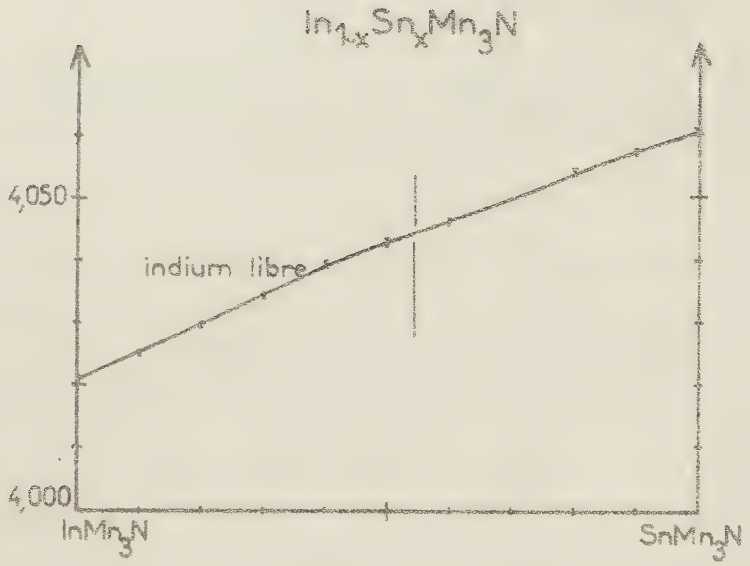


Fig. 60 - $(In_{1-x}Sn_x)Mn_3N$
Variation des paramètres.

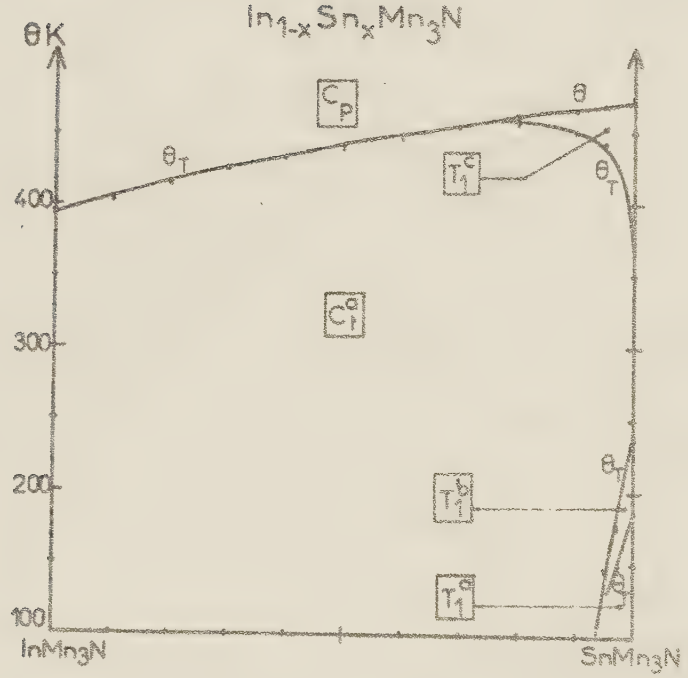


Fig. 61 - $(In_{1-x}Sn_x)Mn_3N$
Diagramme de phases.

quadratique T_1^b que dans la forme T_1^a (tableau XVII).

- Evolution de la troisième transition de $SnMn_3N$: la température de transition $C_t^a \rightleftarrows T_1^c$ augmente rapidement lorsque la teneur en gallium croît. Le domaine quadratique T_1^c , de rapport $c/a<1$, signalé par une "exaltation" de la susceptibilité se ferme et disparaît au-delà de la composition limite $(Ga_{0,2}Sn_{0,8})Mn_3N$. L'anomalie de susceptibilité diminue progressivement (fig. 59).

En conclusion, la disparition rapide des trois domaines quadratiques de $SnMn_3N$ s'accompagne en contrepartie d'une grande extension du domaine cubique , antiferromagnétique de type $GaMn_3N$ (domaine C_t^a de la figure 57).

2 - Solution solide $(In_{1-x}Sn_x)Mn_3N$

La solution solide est totale, cependant, au-delà d'une teneur en indium supérieure à 50 %, les composés contiennent une faible quantité d'indium incomplètement combiné (fig. 60).

Diagramme de phases

L'étude magnétique de la solution solide $(In_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ conduit à un diagramme de phases tout-à-fait analogue à celui du système $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ (fig. 61) : les déformations quadratiques de $SnMn_3N$ disparaissent rapidement lorsqu'on substitue l'indium à l'étain au profit d'un très large domaine antiferromagnétique triangulaire. Comparativement à la solution solide $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$, la première transition $T_1^a \rightleftarrows T_1^b$ est encore observable à la composition $(In_{0,03}Ga_{0,97})Mn_3N$: le domaine T_1^a disparaît plus lentement (fig. 62).

3 - Solution solide $(Ag_{1-x}Sn_x)Mn_3N$

Ce système conduit à des résultats identiques aux systèmes précédents $(Ga_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ et $(In_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: fermeture rapide des domaines quadratiques de $SnMn_3N$ et prédominance du domaine cubique antiferromagnétique C_t^a de type $AgMn_3N$ (fig. 64).

La composante ferromagnétique qui apparaît aux basses températures dans $AgMn_3N$ diminue avec la substitution de l'étain à l'argent. Cette aimantation liée à la rotation des spins en structure triangulaire

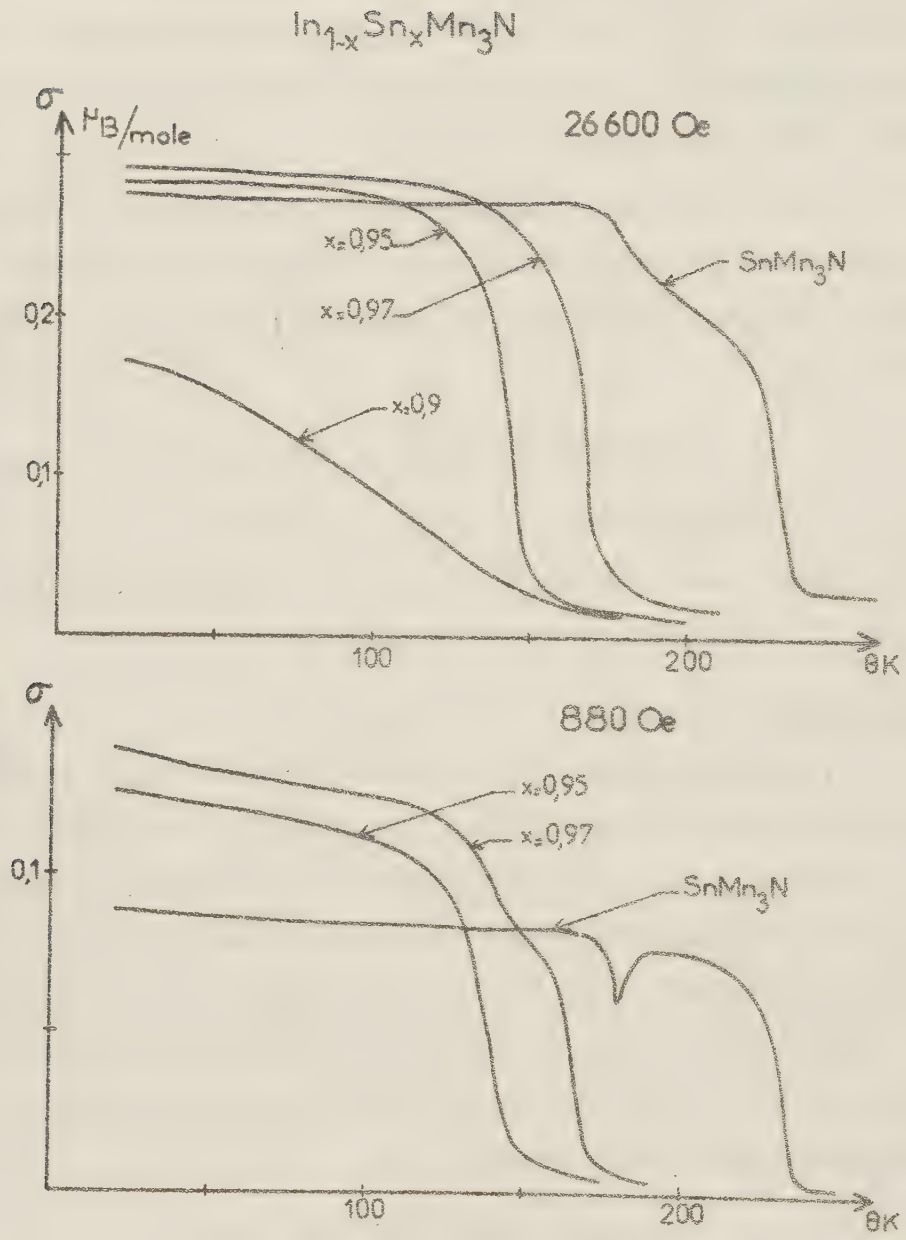


Fig. 62 - $(In_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Courbes d'aimantation à 26. 600 Oe et 880 Oe.

TABLEAU XVIII

$(In_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ - Caractéristiques magnétiques et cristallographiques.

x	$a_{300\ K}$	Θ_T $T_1^a \rightleftharpoons T_1^c$	Θ_T $T_1^b \rightleftharpoons C_t^a$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons T_1^c$	Θ_T $T_1^c \rightleftharpoons C_p$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons C_p$	σ μ_B/mole
$SnMn_3N$	4, 060	187	237	368	470		0, 31_2
0, 97	4, 059	147	175				0, 33
0, 95	4, 058_5		148	443	468		0, 298
0, 90	4, 057_5			451	466		0, 10
0, 80	4, 053			455	463		
0, 70	4, 050					455	
0, 60	4, 046*					447	
0, 50	4, 043*					439	
0, 40	4, 039_5*					433	
0, 30	4, 034_5*					425	
0, 20	4, 029_5*					415	
0, 10	4, 025					404	
$InMn_3N$	4, 021_5*					394	

* présence d'indium non combiné (quadratique à faces centrées :

a = 4, 585

c = 4, 940)

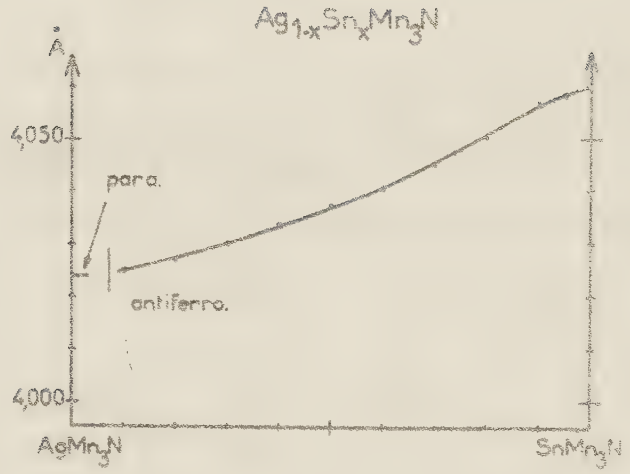


Fig. 63 - $(Ag_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation des paramètres cristallins.

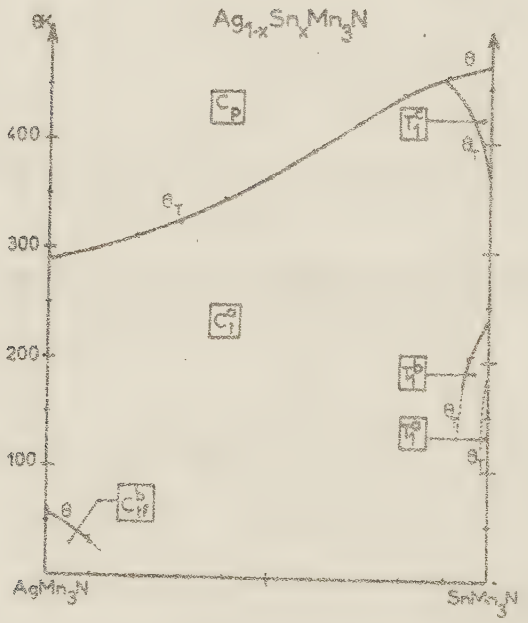


Fig. 64 - $(Ag_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Diagramme de phases.

TABLEAU XIX

$(Ag_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ - Caractéristiques magnétiques et cristallographiques.

x	^{a} 300 K	Θ_T $T_1^a \rightleftharpoons T_1^b$	Θ_T $T_1^b \rightleftharpoons C_t^a$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons T_1^c$	Θ_T $T_1^c \rightleftharpoons C_p$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons C_p$	σ μ_B/mole
$SnMn_3N$	4, 060	183	237	368	470		$0,31_2$
0, 95	4, 058		204	430	468		$0,23_6$
0, 90	4, 056				460		0
0, 80	4, 050					443	
0, 70	4, 045					416	
0, 60	4, 040					391	
0, 50	4, 037					367	
0, 40	4, 033					347	
0, 30	4, 030					325	
0, 20	4, 027					313	0
0, 10	4, 026					298	"0, 35"
$AgMn_3N$	4, 025					290	"0, 70"

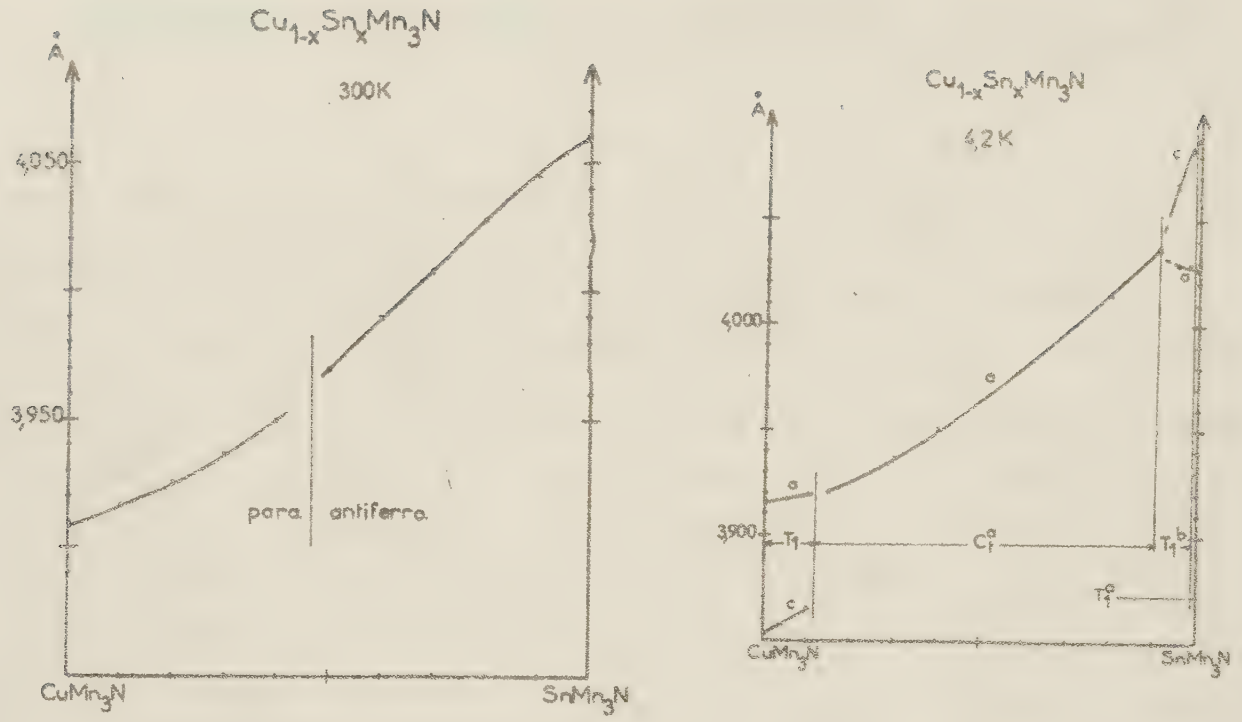


Fig. 65 - $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation des paramètres à 300 K (a) et à 4,2 K (b).

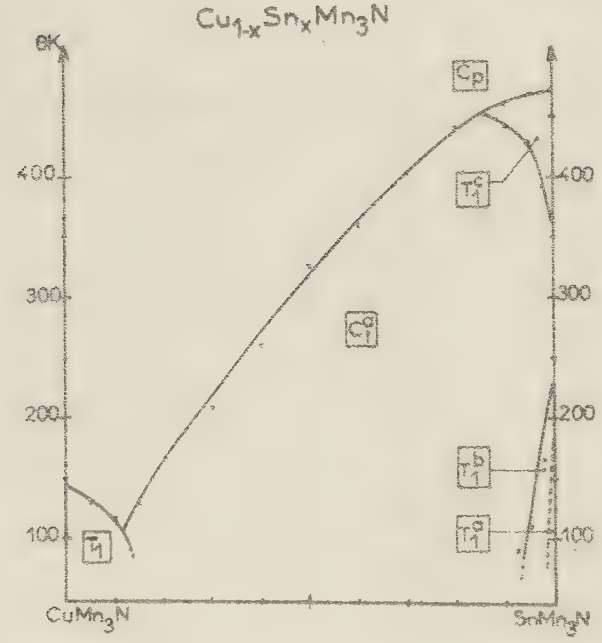


Fig. 66 - $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Diagramme de phases.

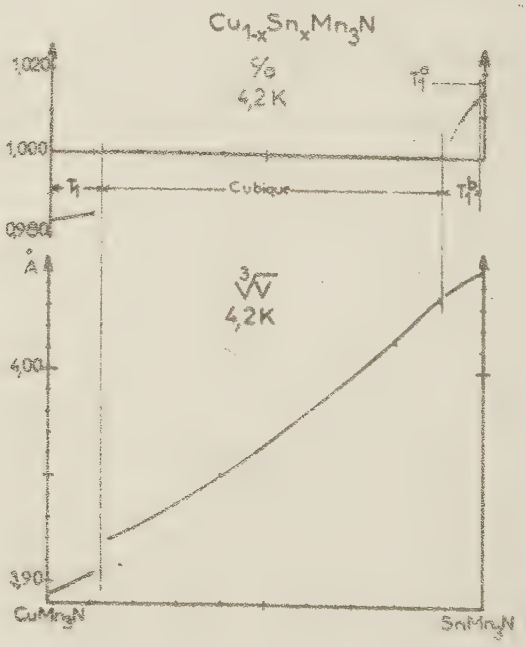


Fig. 67 - $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation du rapport c/a et du volume à 4, 2 K.

disparaît avant que la substitution en étain n'atteigne 20 % (fig. 64).

4 - Solution solide $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$

Tous les termes de la solution solide $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ sont cubiques à la température ambiante. Au voisinage de la composition $(Cu_{0,5}Sn_{0,5})Mn_3N$, il apparaît une discontinuité dans la courbe de variation des paramètres , qui est une caractéristique de l'existence d'une transition du premier ordre (fig. 65 a).

Diagramme de phases

Le diagramme de phases a été déterminé en suivant l'évolution des propriétés magnétiques et structurales . Il est constitué essentiellement par trois zones distinctes (fig. 66).

1) $1 \geqslant x \geqslant 0,85$

L'évolution des propriétés de $SnMn_3N$ est semblable à celle des systèmes $(M_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ où M = Ga, In, Ag.

L'analyse à 4, 2 K montre la disparition très rapide de la structure quadratique T_1^a de $SnMn_3N$ au cours de la substitution du cuivre à l'étain. La structure T_1^a disparaît au-delà d'une substitution en cuivre supérieure à 2 % . La structure T_1^b a pour teneur limite en cuivre : $(Cu_{0,10}Sn_{0,90})Mn_3N$.

Les passages $T_1^b \rightleftharpoons C_t^a$ sont accompagnés par des discontinuités du rapport c/a, mais les variations de volume sont pratiquement nulles à la transition (fig. 67, 70).

2) $0,85 \geqslant x \geqslant 0,15$

Dans cet intervalle de composition , les phases présentent une transition AF $\rightleftharpoons$ para de type $GaMn_3N$. Par analogie, il est vraisemblable que la structure antiferromagnétique est également triangulaire. Toutefois la discontinuité de paramètre Δa à la transition diminue progressivement au cours de la substitution de l'étain au cuivre et devient pratiquement nulle au voisinage de la composition $(Cu_{0,2}Sn_{0,8})Mn_3N$ (fig. 70). Lorsque la substitution du cuivre est supérieure à x = 0, 4 , il apparaît aux basses températures une aimantation spontanée , sans doute liée à la rotation des spins en structure triangulaire, phénomène déjà observé

TABLEAU XX

$(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ - Paramètres à 300 K et 4, 2 K.

x	$a_{300\ K}$	4, 2 K				
		Cubique	Quadratique T_1			$\sqrt[3]{V}$
		a	a	c	c/a	
$SnMn_3N$	4, 060		$4,026_5$	4, 088	$1,015_2$	4, 048
0, 98	4, 059		4, 029	4, 083	$1,013_5$	4, 047
0, 95	$4,053_5$		$4,029_5$	$4,066_5$	$1,009_5$	4, 044
0, 90	4, 045	4, 035				
0, 80	$4,027_5$	4, 013				
0, 70	4, 008					
0, 60	3, 991					
0, 50	3, 970					
0, 40	3, 949	$3,950_5$				
0, 30	3, 937	3, 937				
0, 20	3, 926					
0, 15	3, 922	$3,920_5$				
0, 10	$3,916_5$		3, 919	3, 864	0, 985	3, 903
$CuMn_3N$	3, 908		3, 916	3, 853	$0,984_1$	3, 895

TABLEAU XXI

$(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ - Température de transition.

x	Θ_T $T_l^a \rightleftharpoons T_l^b$	Θ_T $T_l^b \rightleftharpoons C_t^a$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons T_l^b$	Θ_T $T_l^b \rightleftharpoons C_p$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons C_p$	Θ_T $T_l \rightleftharpoons C_p$	σ μ_B/mole
$SnMn_3N$	183	237	368	470			$0,31_2$
0,98		163	390	470			$0,40_5$
0,95		110	430	468			0,25
0,935		90	440	465			0,11
0,90			450	460			0
0,80					440		
0,70					403		
0,60					360		
0,50					317		0
0,40					260		0,15
0,30					208		0,17
0,20					166		0,27
0,15					130		0,55
0,10						117	$0,72_5$
0,05						130	1,03
$CuMn_3N$						143	1,26

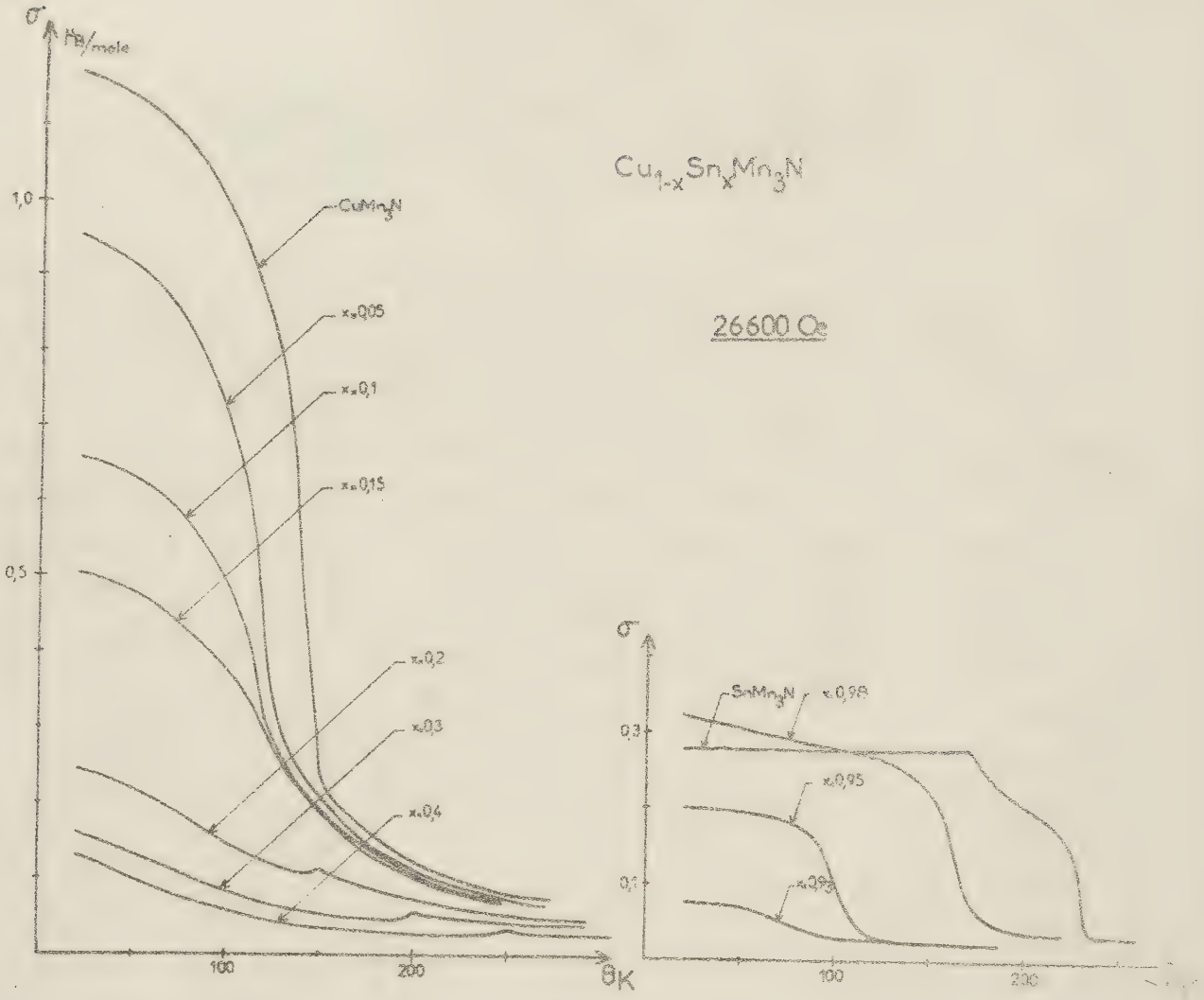


Fig. 68 - $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Courbes d'aimantation.

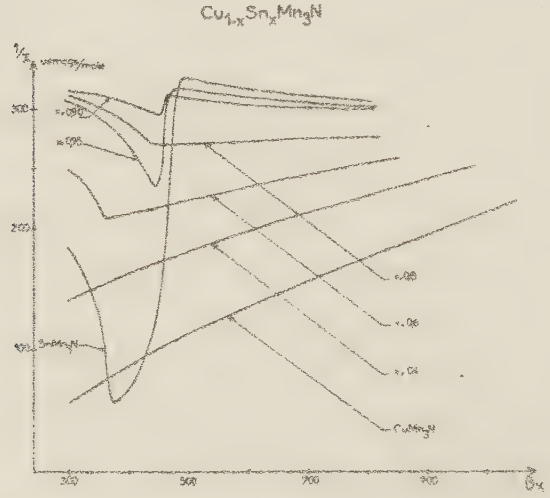


Fig. 69 - $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Courbes d'inverse de susceptibilité.

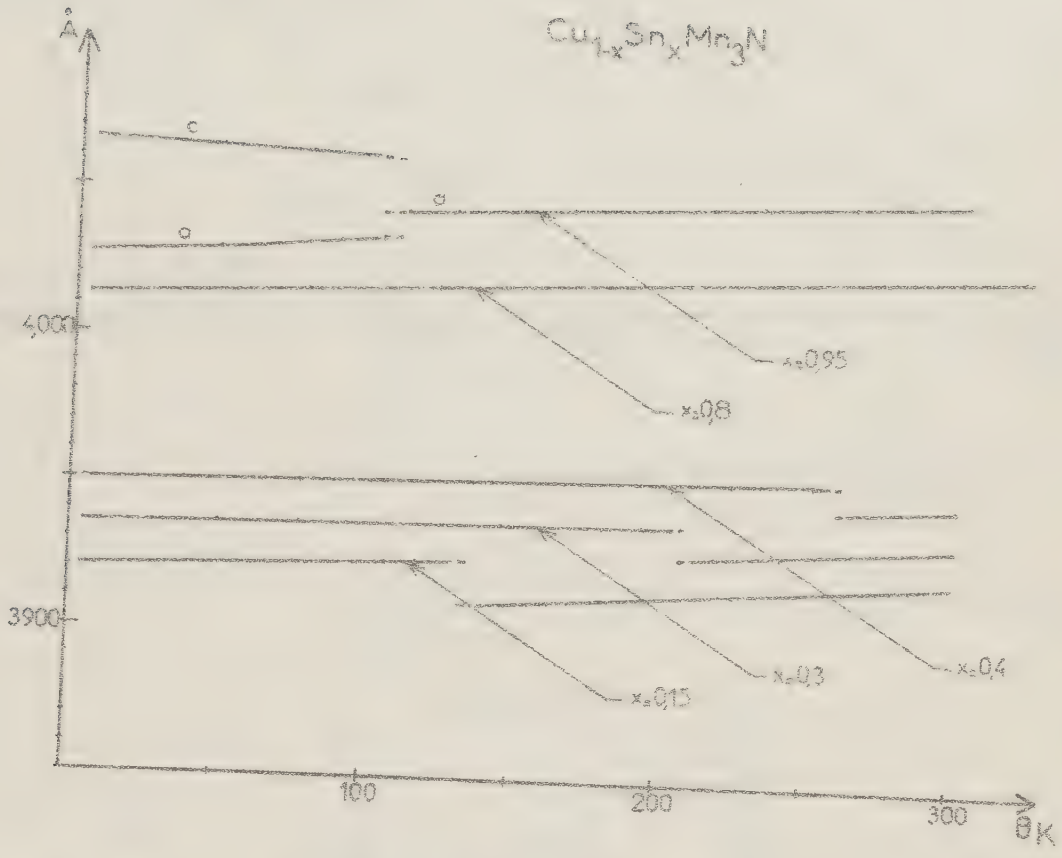


Fig. 70 - $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation des paramètres en fonction de la température.

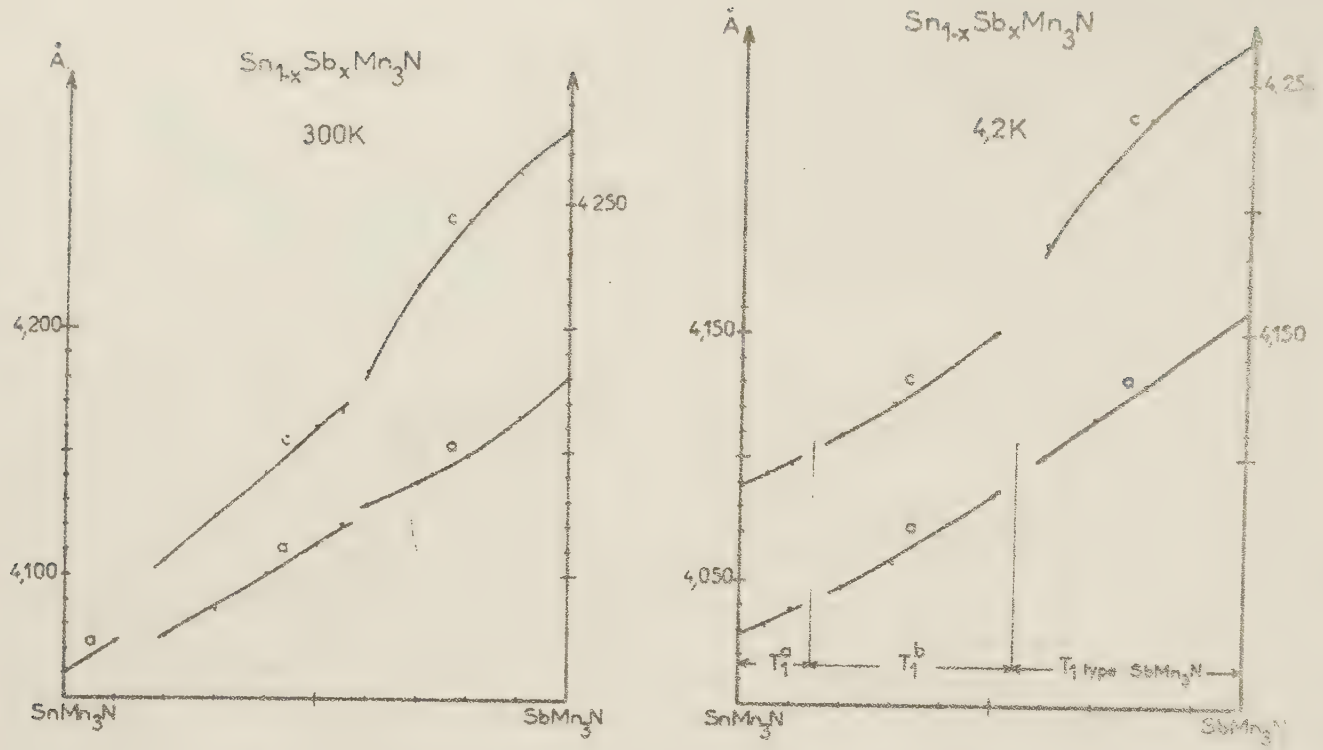
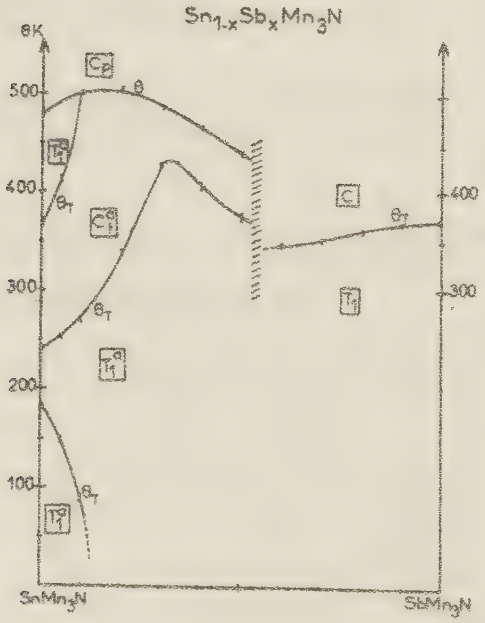


Fig. 71 - $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ - Variation des paramètres à 300 K (a) et à 4,2 K (b).



Fig; 72 - $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$: Diagramme de phases.

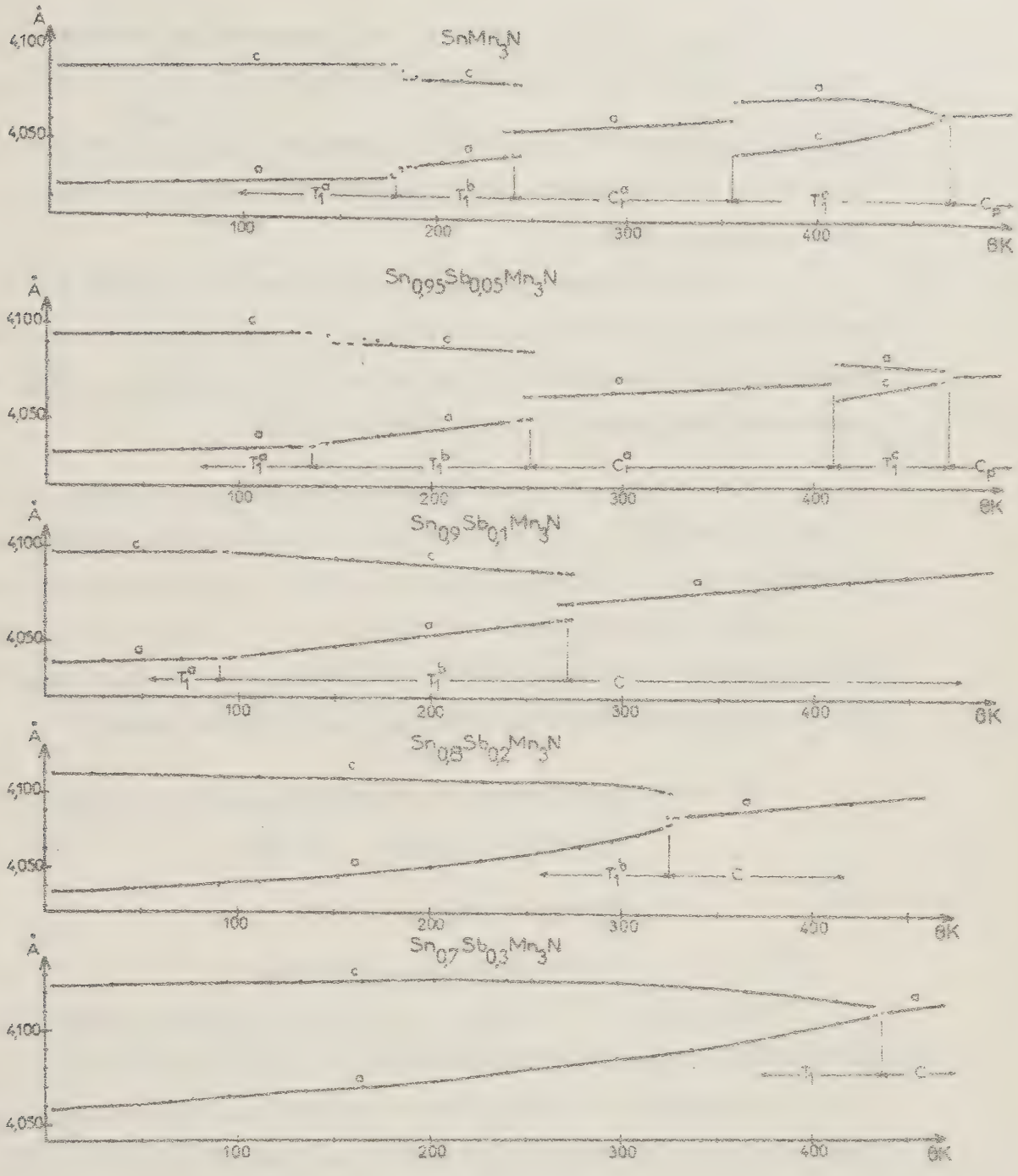


Fig. 73 a - $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$: Evolution des paramètres en fonction de la température.

dans $AgMn_3N$ et la solution solide $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$ (chapitre V-A) (fig. 68

3) $0,15 \geqslant x \geqslant 0$

Dans cet étroit domaine, les composés présentent les propriétés de $CuMn_3N$. La transition du premier ordre $T_1 \underset{(c/a<1)}{\overset{\Theta T}{\rightleftharpoons}} C$, accompagnée d'une discontinuité du rapport c/a, marque la disparition brutale de l'aimantation. La température de transition décroît lorsque la teneur en étain augmente (fig. 66).

L'évolution des paramètres de la solution solide à 4,2 K (fig. 65) montre que la déformation quadratique T_1 correspond à une contraction brutale selon le paramètre c, le paramètre a reste par contre en continuité avec le paramètre a de la forme cubique.

En résumé, le système $(Cu_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ présente, sur le plan cristallographique, successivement un domaine quadratique de type T_1 de rapport $c/a < 1$, un large domaine cubique, puis de nouveau un domaine quadratique de type T_1 mais de rapport $c/a > 1$. Sur le plan magnétique les structures "ferromagnétiques" de $SnMn_3N$ et $CuMn_3N$ sont séparées par un large domaine antiferromagnétique de type $GaMn_3N$.

VI-A-2 - M, élément de valence supérieure à celle de l'étain

Solution solide $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$

1 - Etude cristallographique

a - A la température ambiante

Les phases du système $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ sont quadratiques dans un très large domaine de composition $(0,15 \geqslant x \geqslant 1,0)$ et cubiques pour $x < 0,15$. Cependant la variation des paramètres a et c en phase quadratique montre un changement de pente très net vers x = 0,55 (fig. 71 a).

b - A la température de l'hélium liquide

Tous les composés présentent la symétrie quadratique de type T_1 à 4,2 K. Il apparaît également dans la variation des paramètres a et c l'anomalie signalée précédemment au voisinage de la composition x = 0,55 (fig. 71 b).

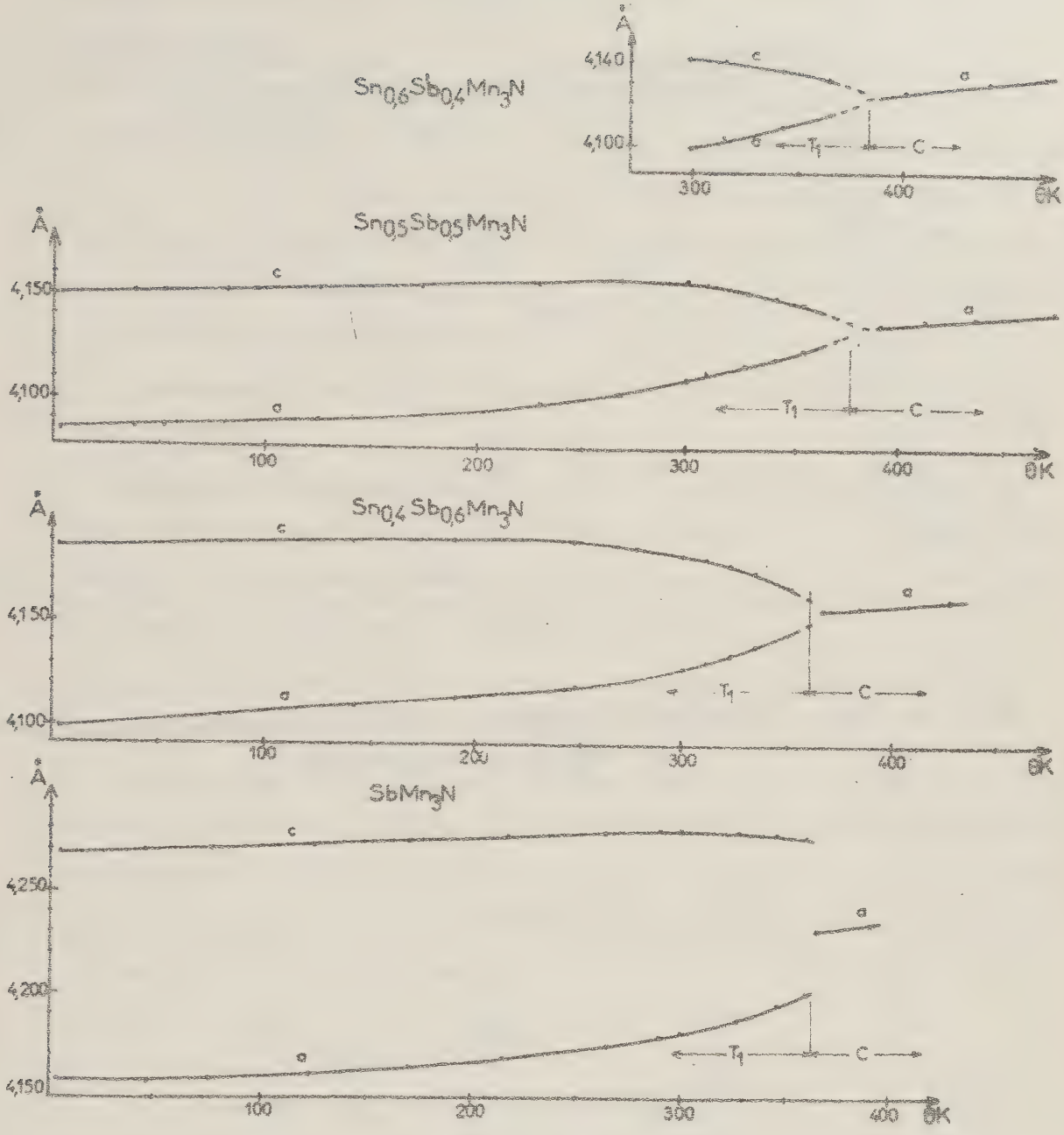


Fig. 73 b - $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$: Evolution des paramètres en fonction de la température.

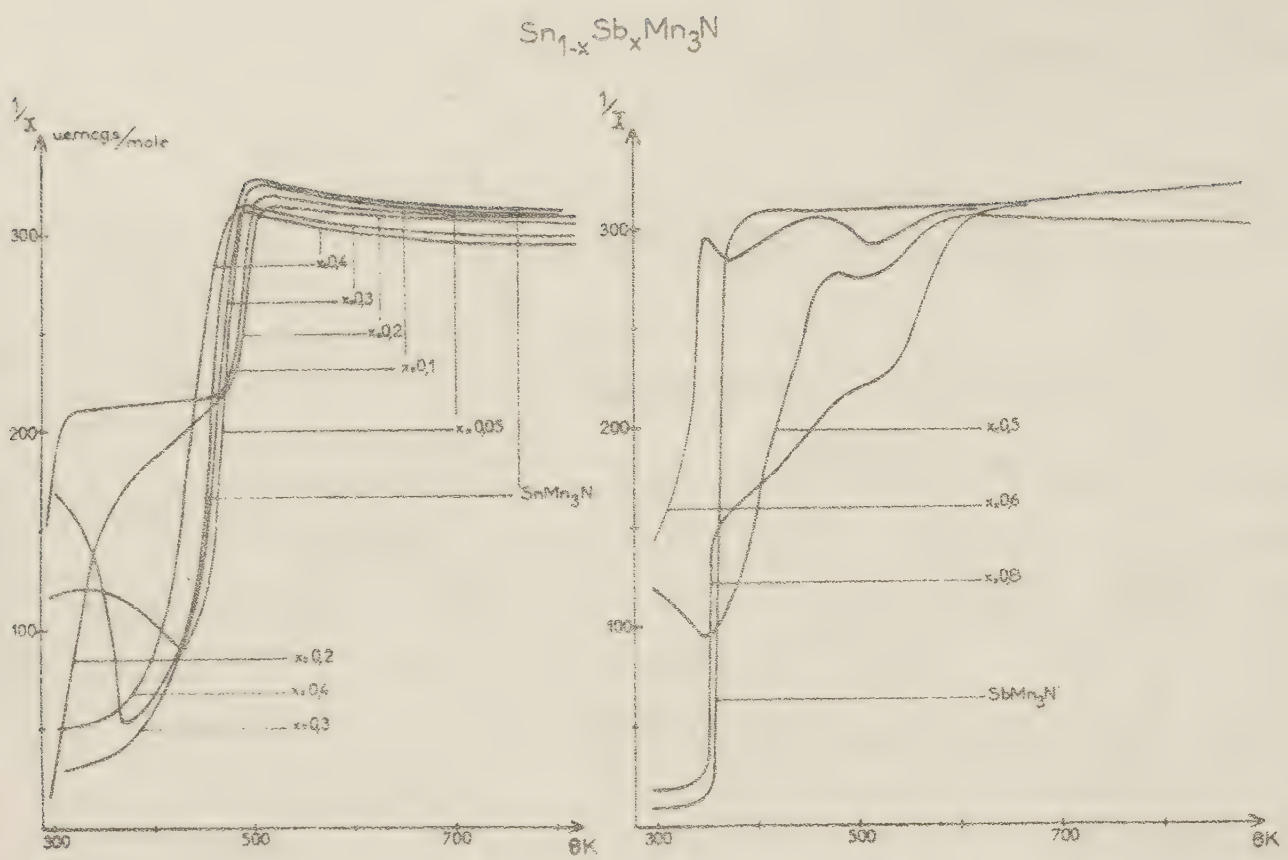


Fig. 74 - $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$: Variation de l'inverse de susceptibilité en fonction de la température.

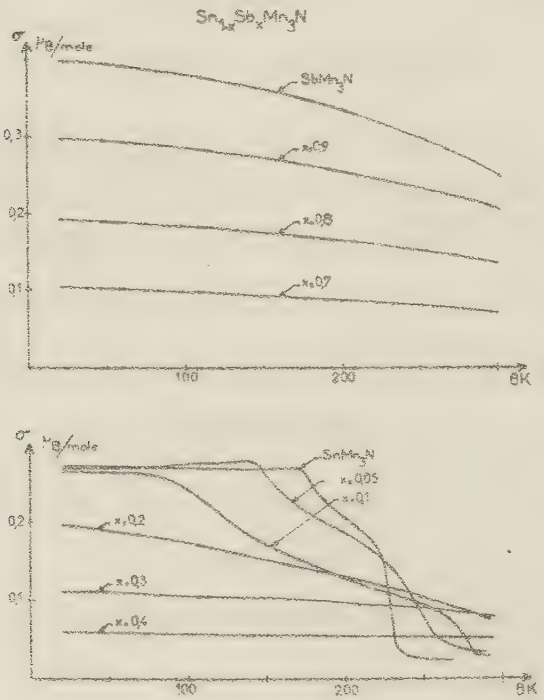


Fig. 75 - $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ - Courbes d'aimantation.

c - Evolution structurale en fonction de la température

- Evolution des transitions de $SnMn_3N$ au cours de la substitution étain-antimoine.

La substitution par l'antimoine a pour effet d'augmenter l'étendue du domaine T_1^b de $SnMn_3N$ et de restreindre rapidement, jusqu'à disparition, les domaines T_1^a et T_1^c (fig. 73 a). La variation du rapport c/a à 4, 2 K en fonction de la composition n'indique aucune discontinuité à la limite de séparation des domaines T_1^a et T_1^b. A plus haute température, la structure quadratique de type T_1^c, intermédiaire entre les deux formes cubiques C_t^a et C_p n'existe plus au-delà d'un taux de substitution égal à 10 %.

Le passage du domaine quadratique T_1^b au domaine cubique, marqué par une discontinuité du rapport c/a dans $SnMn_3N$, devient progressif lorsque la teneur en antimoine est supérieure à x = 0, 2 : le rapport c/a évolue régulièrement ver un. (fig. 73 b)

- Evolution de la transition de $SbMn_3N$ au cours de la substitution antimoine-étain.

La déformation quadratique T_1 du type $SbMn_3N$, marquée par une chute brutale du rapport c/a et une légère augmentation de volume lorsque la température s'élève, se maintient jusqu'au voisinage de la composition $(Sn_{0,45}Sb_{0,55})Mn_3N$ (fig. 73 b). La température de transition décroît lentement avec la composition.

2 - Etude magnétique

La séparation du diagramme en deux zones mise en évidence par l'analyse précédente, se manifeste dans les propriétés magnétiques : l'aimantation spontanée qui est faible dans les composés extrêmes ($\sigma = 0,31_2\ \mu_B$/mole dans $SnMn_3N$, $\sigma = 0,41_7\ \mu_B$/mole dans $SbMn_3N$) s'annule dans une zone de composition voisine de x = 0, 50. Toutefois, dans le domaine T_1^a, proche de $SnMn_3N$ ($x < 0,15$), l'aimantation ne varie pratiquement pas (fig. 75).

3 - Diagramme de phases

Le diagramme de phases déterminé à partir des données

TABLEAU XXII

$(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ - Paramètres à 300 K et à 4, 2 K.

x	300 K			4, 2 K		
	a_c					
	a_T	c_T	c/a	a_T	c_T	c/a
$SnMn_3N$	4, 060		1	4, 027	4, 088	$1,015_2$
0, 05	4, 066		1	4, 032	4, 093	$1,015_2$
0, 10	4, 073		1	4, 038	4, 097	$1,014_9$
0, 20	4, 075	4, 106	$1,007_6$	4, 046	4, 107	$1,015_2$
0, 30	4, 086	4, 124	$1,009_3$	4, 058	4, 121	$1,015_3$
0, 40	$4,099_5$	$4,140_5$	1, 010			
0, 50	$4,112_5$	4, 158	1, 011	4, 082	4, 149	$1,016_4$
0, 55	4, 121	$4,166_5$	1, 011			
0, 60	4, 128	4, 182	$1,013_1$	4, 100	4, 185	$1,020_5$
0, 70	4, 138	4, 219	$1,019_6$	4, 114	4, 209	$1,023_7$
0, 80	$4,148_5$	$4,241_5$	$1,022_4$	4, 129	4, 235	$1,024_5$
0, 90	4, 165	$4,262_5$	$1,023_2$			
$SbMn_3N$	4, 180	$4,280_5$	1, 024	4, 157	4, 268	1, 026

cristallographiques et magnétiques, semble indiquer l'existence d'une discontinuïté au voisinage de la composition x = 0, 55 (fig. 72).

1) Les domaines T_1^a et T_1^c de $SnMn_3N$ se ferment rapidement au profit du domaine quadratique T_1^b en forte extension. La courbe de variation de la température de transition $T_1^b \rightleftharpoons C_t^a$, déterminée par l'analyse structurale, présente un maximum à la composition x = 0, 30 (fig. 72). La disparition de l'ordre antiferromagnétique C_t^a a été observée par l'étude du paramagnétisme (fig. 74).
2) La température de transition quadratique $\rightleftharpoons$ cubique, de type $SbMn_3N$, décroît au cours de la substitution par l'étain. Les courbes de variation de l'inverse de susceptibilité montrent de nombreuses anomalies : nous les attribuons à la présence de traces de phases magnétiques étrangères, des antimoniures de manganèse, probablement, que de nombreux recuits ne parviennent pas à éliminer totalement.

En résumé, la solution solide $(Sn_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ présente une discontinuïté au voisinage de la composition $(Sn_{0,45}Sb_{0,55})Mn_3N$. La substitution de l'étain par l'antimoine étend le domaine quadratique T_1^b en faisant disparaître les autres déformations T_1^a et T_1^c, de $SnMn_3N$. L'extension de la structure T_1^b devrait faciliter son étude par diffraction neutronique.

VI-A-3 - M, élément de valence identique à celle de l'étain

Solution solide $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$

Ce système a fait l'objet d'un exposé au chapitre V-C.

VI - B - INFLUENCE DES ECARTS DE COMPOSITION EN AZOTE SUR LES PROPRIETES DE $SnMn_3N$

ETUDE DU SYSTEME $SnMn_3N_x$

Le domaine d'existence de la structure perowskite s'étend de $SnMn_3N$ à la composition limite $SnMn_3N_{0,6}$: le paramètre cristallin diminue lentement , passant de 4, 060 Å à 4, 05 Å quand x diminue. Des essais visant à préparer des composés plus déficitaires en azote ($x < 0, 6$) conduisent à un mélange de phases.

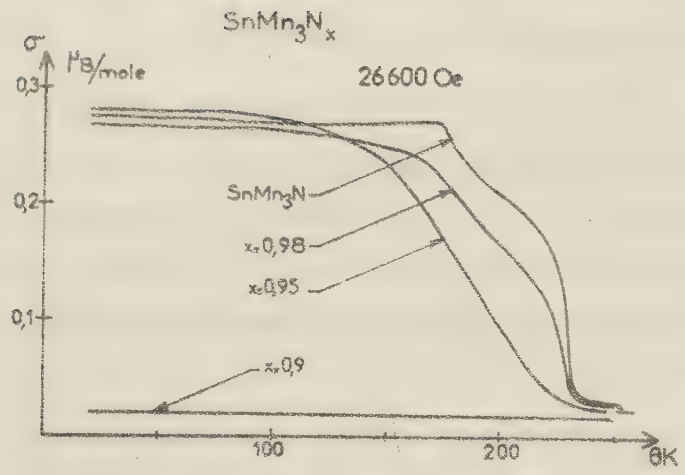


Fig. 77 - $SnMn_3N_x$: Courbes d'aimantation à 26.600 Oe et 880 Oe.

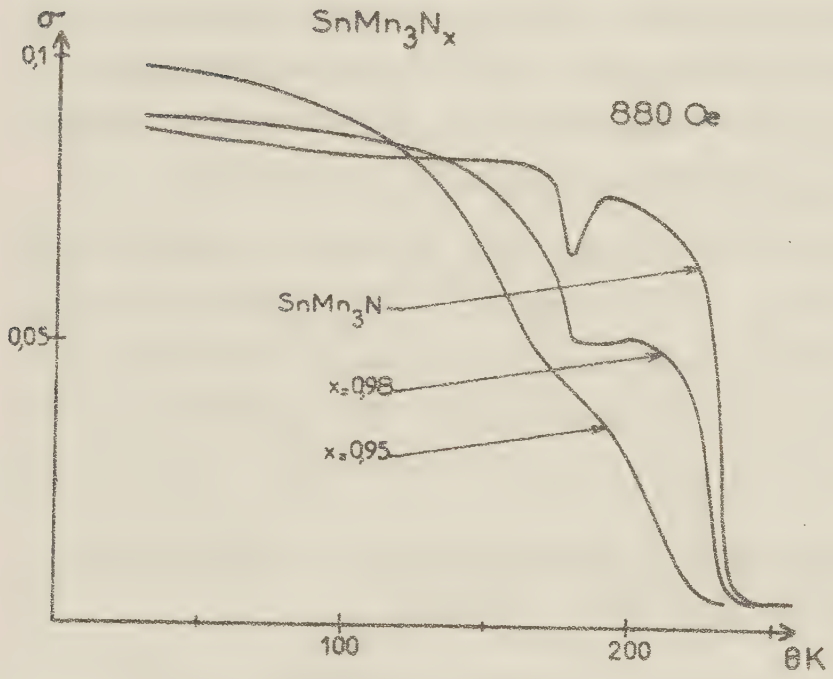


Fig. 76 - $SnMn_3N_x$: Diagramme de phases.

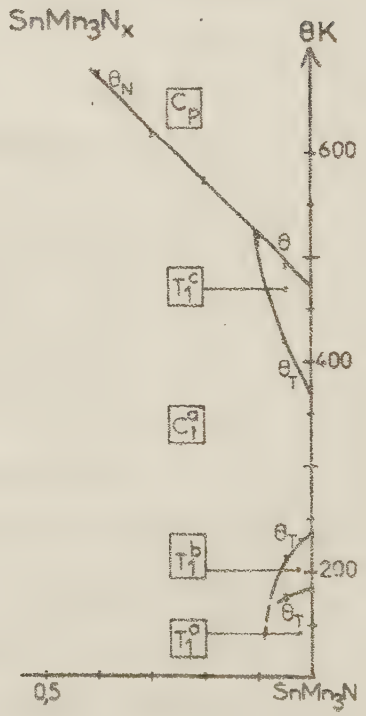


Diagramme de phases

L'étude des propriétés magnétiques du système $SnMn_3N_x$ permet de suivre l'évolution des transitions en fonction de la teneur en azote. Deux intervalles de composition bien distincts constituent le diagramme de phases (fig. 76) :

1) $1 \gg x \gg 0,9$

L'évolution en fonction de x se traduit par la disparition rapide des trois formes quadratiques de $SnMn_3N$ au profit du domaine cubique antiferromagnétique triangulaire C_t^a. L'anomalie magnétique liée à la transition $T_1^a \rightleftarrows T_1^b$, qui est très marquée dans $SnMn_3N$, se réduit rapidement à de légers changements de pente dans les courbes d'aimantation dès que le composé devient déficitaire en azote (fig. 77). Malgré l'évolution rapide des températures de transition $T_1 \xrightleftharpoons{\Theta T} T_1^b$ et $T_1 \xrightleftharpoons{\Theta T} C_t^a$, l'aimantation demeure faible et pratiquement constante entre $SnMn_3N$ et $SnMn_3N_{0,95}$. Aux teneurs inférieures en azote, l'aimantation spontanée disparaît.

2) $0,9 \gg x \gg 0,6$

Dans ce domaine, les phases sont antiferromagnétiques triangulaires de type $GaMn_3N$ (fig. 78). Le passage au paramagnétisme semble être du second ordre : le point de Néel s'élève avec le déficit en azote.

En résumé, un déficit en azote dans $SnMn_3N$ conduit à une disparition des trois déformations quadratiques T_1^a, T_1^b, T_1^c, au profit d'une extension du domaine cubique antiferromagnétique triangulaire C_t^a.

Conclusion à l'étude des solutions solides de $SnMn_3N$

L'étude systématique des solutions solides $(Sn_{1-x}M_x)Mn_3N$:

1. montre d'une part que les déformations T_1^a et T_1^c disparaissent très rapidement quel que soit la substitution M.
2. confirme d'autre part le rôle du facteur électronique sur la déformation T_1^b.

   a - une diminution du nombre d'électrons de valence de l'élément M = Cu, Ag, Ga, In, se traduit par la disparition du domaine T_1^b au profit du domaine C_t^a, cubique antiferromagnétique.

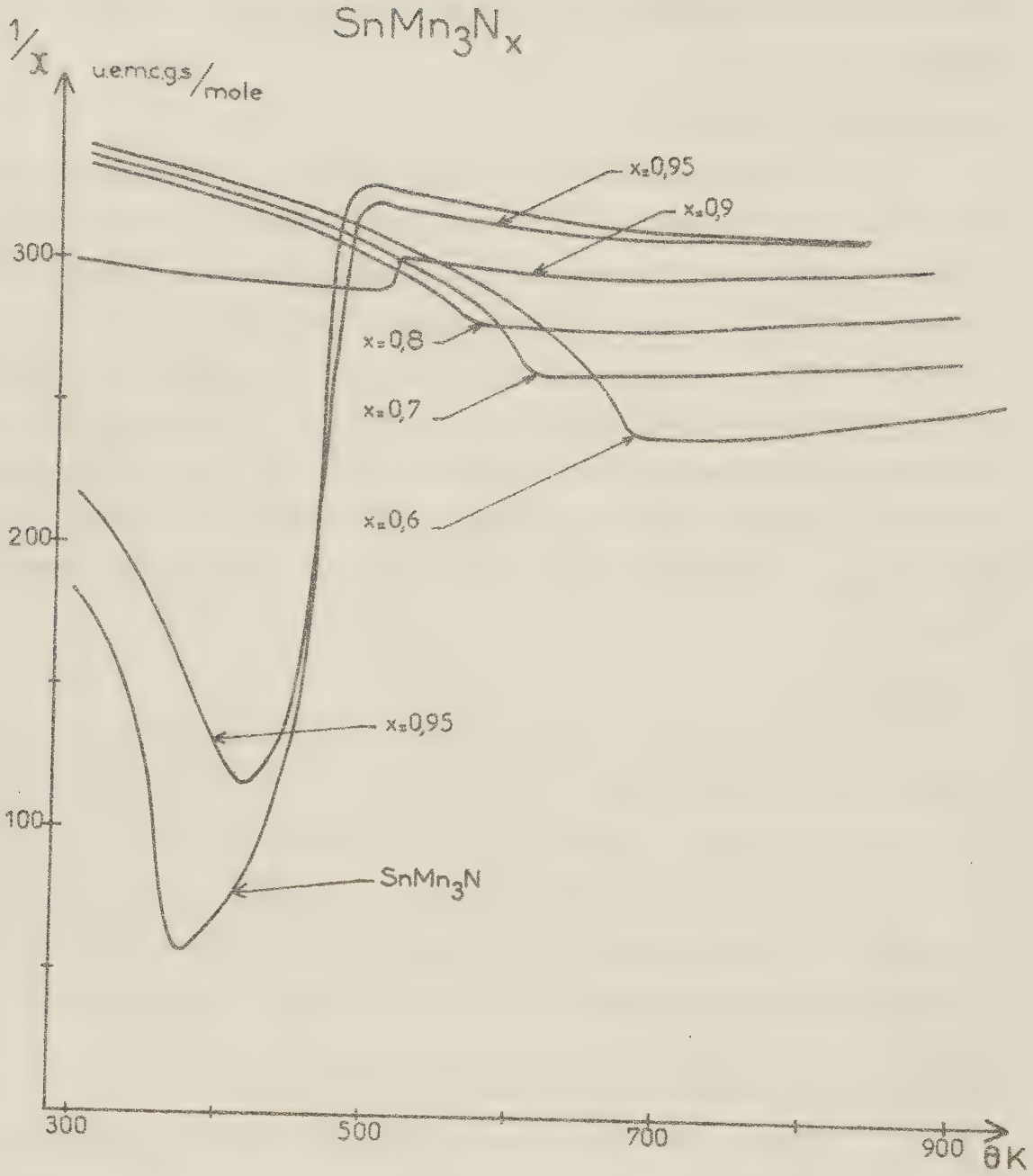


Fig. 78 - $SnMn_3N_x$: Courbes d'inverse de susceptibilité.

b - une augmentation du nombre d'électrons de valence de l'élément M = Sb entraîne une nette extension du domaine d'existence de la structure T_1^b.

c - très logiquement, nous constatons que la température de transition $T_1^b \rightleftharpoons C_t^a$ demeure pratiquement constante dans un large domaine de composition lorsque le germanium est substitué à l'étain (conservation du nombre d'électrons de valence).

d - un déficit en azote a les mêmes conséquences sur l'évolution de la structure T_1^b qu'une diminution du nombre d'électrons de valence. Le système $SnMn_3N_x$ est le seul exemple où la température de Néel s'élève : les interactions magnétiques augmentent lorsque la teneur en azote décroît.

TABLEAU XXIII

$SnMn_3N_x$ - Températures de transition.

x	Θ_T $T_l^a \rightleftharpoons T_l^b$	Θ_T $T_l^b \rightleftharpoons C_t^a$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons T_l^c$	Θ_T $T_l^c \rightleftharpoons C_p$	Θ_T $C_t^a \rightleftharpoons C_p$	σ μ_B/mole
$SnMn_3N$	183	237	368	470		$0,31_2$
0,98		230	382	475		$0,30_8$
0,95	170	215	420	490		$0,31_8$
0,90			512	520		0
0,80					570	
0,70					615	
0,50					680	

CHAPITRE VII

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les perowskites au manganèse MMn_3N (M = Ge, Sn, As, Sb) présentent de nombreuses singularités dans leurs propriétés magnétiques et structurales : aux transitions magnétiques du premier ordre également rencontrées dans les perowskites faisant intervenir les éléments M à caractère métallique (Ni, Cu, Zn, Ga ...), viennent s'ajouter ici diverses déformations de la maille.

Rappelons brièvement les propriétés de ces nouvelles phases :

1 - $GeMn_3N$ subit trois transitions dans un domaine de température très restreint. La structure d'abord quadratique de type T_4, devient quadratique de type T_1, ensuite cubique antiferromagnétique C_t^a et enfin cubique paramagnétique C_p :

$$T_4 \rightleftharpoons T_1 \rightleftharpoons C_a^t \rightleftharpoons C_p$$

2 - $SnMn_3N$ présente quatre transitions accompagnées de déformations structurales et de changements importants dans les propriétés magnétiques :

$$T_1^a \rightleftharpoons T_1^b \rightleftharpoons C_t^a \rightleftharpoons T_1^c \rightleftharpoons C_p \quad \text{(para)}$$

$$c/a > 1 \qquad c/a > 1 \qquad c/a < 1$$

3 - $AsMn_3N$ est de structure quadratique T_4.

4 - $SbMn_3N$ passe de la structure quadratique de type T_1 à la structure cubique par une transition du premier ordre, marquée par une chute brutale de l'aimantation :

$$T_1 \rightleftharpoons C_p \quad \text{(para)}$$

Sous l'aspect magnétique, l'analyse des propriétés se heurte aux nombreuses modifications de structure qui entraînent l'existence de plusieurs sous-réseaux magnétiques de manganèse (50, 140). L'aimantation à saturation n'est jamais atteinte et demeure faible. La susceptibilité paramagnétique sensiblement constante en fonction de la température, est liée à la délocalisation des électrons. Une légère augmentation de susceptibilité en fonction de la température intervient dans $SnMn_3N$. Cette variation est caractéristique d'une situation du niveau de Fermi proche d'un minimum de densité d'états dans la structure de bandes (143).

L'examen physico-chimique des propriétés magnétiques se révèle nettement insuffisant pour interpréter un magnétisme aussi complexe dont l'analyse nécessite des techniques complémentaires telles que la diffraction neutronique, la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie Mossbaüer.

Une étude systématique de l'évolution des diverses déformations cristallographiques, dans le cadre des solutions solides, a permis par contre de situer l'origine des déformations, et d'apporter par ce biais quelques renseignements sur les liaisons. Nous discuterons successivement des liaisons entre l'azote et le manganèse d'une part, le manganèse et l'élément M d'autre part.

VII-A - LIAISON AZOTE-MANGANESE ET ROLE DE L'AZOTE DANS LES PEROWSKITES METALLIQUES

VII-A-1 - Liaison azote-manganèse

L'étude de la liaison entre le non-métal et le métal de transition dans un composé métallique demeure un sujet d'accès difficile. L'approche de ce problème est sans doute facilitée dans les perowskites métalliques MMn_3N en raison de la symétrie élevée du site de l'azote, site octaédrique formé par six atomes de manganèse.

La connaissance des structures électroniques de chacun des éléments, l'azote et le manganèse, constitue les deux aspects complémentaires successivement abordés :

1 - Effet de l'azote sur la structure électronique du manganèse

Le moment du manganèse dépend de la répartition des électrons des couches externes aussi le magnétisme fournit un moyen souvent bien adapté à l'étude des liaisons chimiques. Les interprétations déduites des propriétés magnétiques consistent généralement à attribuer à l'azote, en insertion dans le réseau du métal de transition, un rôle "donneur d'électrons" , ce qui entraîne une diminution du moment magnétique. De nombreux exemples montrent que le moment magnétique est d'autant plus faible que la distance entre l'azote et le manganèse est plus courte.

- Les trois atomes de manganèse Mn_{II}, proches de l'azote dans Mn_4N, portent un moment de 0,9 μ_B, très faible vis-à-vis de celui du manganèse Mn_I (3,9 μ_B), situé aux somments de la maille à une distance plus grande de l'azote (26).

- Les systèmes Mn_4N_x et $Mn_4N_{1-x}C_x$ montrent qu'une diminution du nombre d'électrons de l'élément en site interstitiel entraîne une augmentation du moment porté par le manganèse Mn_{II} (1, 22, 26, 34).

- L'analyse de la solution solide $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$, effectuée au cours de ce travail, confirme qu'une augmentation des distances Mn-N se traduit par un accroissement du moment magnétique du manganèse.

- Dans la structure quadratique de $CuMn_3N$, l'atome de manganèse Mn_{III} le plus proche de l'azote, porte le moment le plus faible, soit 1,12 μ_B (d_{Mn-N} = 1,926 Å). Le moment des deux atomes de manganèse $Mn_{I,II}$, plus éloignés est de 2,85 μ_B (d_{Mn-N} = 1,957 Å) (fig. 3 d).

- Divers auteurs, Wiener (8), Juza (22, 23), Stadelmaier (144), proposent un modèle où l'azote transfèrerait trois électrons à ses voisins manganèse.

Par contre, Goodenough (10) et Mekata (27, 28) proposent un schéma de bandes basé sur la covalence des liaisons azote-manganèse.

2 - Détermination de l'état électronique de l'azote

En raison du faible numéro atomique de l'azote, une légère

modification de son état électronique affecte notablement en valeur relative le facteur de diffusion qui pourra être déterminé par les méthodes de la cristallographie. La mesure du facteur de diffusion de l'azote précise directement le nombre d'électrons de l'azote contrairement à la méthode indirecte d'investigation par le magnétisme. Toutefois, là aussi, des difficultés expérimentales soulignées encore récemment par Weiss (105), limitent la précision de la méthode ; certains résultats demeurent discutés (105). En effet, un certain nombre d'erreurs systématiques inhérentes à la méthode entachent les mesures des intensités des raies de diffraction , et perturbent alors gravement les conclusions déduites de cette analyse. Ces difficultés expliquent la grande dispersion des résultats des travaux basés sur l'utilisation de cette méthode (13, 14, 31).

L'amélioration proposée au cours de cette étude consiste à utiliser une méthode de zéro qui évite les erreurs systématiques difficiles à évaluer. La détermination du facteur de diffusion de l'azote dans la solution solide $(Mn_{1-x}Ga_x)Mn_3N$ nous permet d'attribuer à cet atome une valence voisine de la neutralité, située entre 0 et-1. Ce résultat s'accorde mal avec l'interprétation déduite des propriétés magnétiques et qui attribue à l'azote un rôle donneur.

VII-A-2 - Rôle de l'azote dans les perowskites métalliques

L'insertion progressive de l'azote dans les composés $RhMn_3$ et $PtMn_3$, de structure $AuCu_3$, ne se traduit pas par un effet purement géométrique : non seulement les paramètres cristallins et le volume de la maille élémentaire ne varient pas linéairement, mais il se produit intermédiairement un changement de la structure cristalline avec le passage de l'empilement de type cubique à faces centrées ($RhMn_3$ et $PtMn_3$) à l'empilement hexagonal compact ($RhMn_3N_{0,20}$ et $PtMn_3N_{0,20}$) pour revenir ensuite à l'empilement cubique à faces centrées ($RhMn_3N$ et $PtMn_3N$). Les modifications du mode d'empilement sont le résultat du changement des interactions métalliques à longue distance qui, d'après Brookhouse (145) peuvent concerner une vingtaine de plans. L'azote n'agit sans doute qu'à très courte distance comme l'ont souligné précédemment les études magnétiques. Le rôle de l'azote agit donc indirectement sur les interactions

métalliques par les changements qu'il apporte sur la structure du manganèse. Enfin, la dimension du site octaédrique dans les perowskites (tableau ci-dessous) nettement plus faible que le rayon de l'azote (0, 71 Å), souligne l'existence de très fortes liaisons Mn-N.

Composés	Rayon du site octaédrique x = 0	x = 1	Accroissement du rayon entre x = 0 et x = 1
Mn_4N_x	0, 55(1)	0, 62	0, 07
$RhMn_3N_x$	0, 59	0, 65	0, 06
$PtMn_3N_x$	0, 63(2) 0, 60	0, 67	0, 04 0, 07

(1) déduit de Mn

(2) en raison d'une transition du premier ordre $PtMn_3$ se caractérise par deux paramètres cubiques

En conséquence :

- la mesure du facteur de diffusion de l'azote et l'étude de l'effet de son insertion dans la maille perowskite suggèrent un modèle de liaison covalente entre l'azote et le manganèse.
- la modification du moment magnétique par l'azote ne résulte certainement pas d'un transfert de charge de l'azote vers le manganèse, mais d'une modification des niveaux et du remplissage des bandes e_g et t_{2g} du manganèse.
- notre étude n'exclut pas la possibilité d'un faible transfert de charge du manganèse vers l'azote.

VII - B - ANALYSE DES DEFORMATIONS EN RELATION AVEC LA NATURE DE LA LIAISON Mn-M

L'étude des déformations cristallographiques a été abordée par Madar (2) dans l'analyse systématique des perowskites MMn_3N obtenues

avec la suite des éléments M = Cu , Zn, Ga, Ge, As, qui mettent en jeu respectivement 1, 2, 3, 4, 5, électrons externes. L'évolution structurale dépend d'un facteur électronique bien mis en évidence , en particulier dans la solution solide $(Cu_{1-x}Ge_x)Mn_3N$:

- les composés sont cubiques dans l'intervalle délimité par un nombre d'électrons n, compris entre 1, 3 et 3, 5. C'est le cas de $ZnMn_3N$ et $GaMn_3N$ où n est égal respectivement à 2 et à 3. Les déformations apparaissent au-delà des cas limites.

- une déformation quadratique de type T_1 apparaît lorsque le nombre d'électrons externes apporté par l'élément M devient inférieur à 1, 3. Le rapport c/a est alors inférieur à 1 (cas du $CuMn_3N$).

- une déformation quadratique intervient également lorsque n devient supérieur à 3, 5 :
  * entre 3, 5 et 3, 8, la structure quadratique est de type T_1 avec un rapport c/a supérieur à 1.
  * au-dessus de 3, 8, la structure quadratique de type T_4 intervient et se rencontre en particulier dans $GeMn_3N$ (n = 4) et $AsMn_3N$ (n = 5).

Indépendamment du facteur électronique, la déformation est fonction également du facteur géométrique.

- $AgMn_3N$ ne présente pas la déformation T_1 de $CuMn_3N$.

- $SnMn_3N$ et $SbMn_3N$ sont quadratiques , de type T_1, alors que respectivement $GeMn_3N$ et $AsMn_3N$ présentent la déformation de type T_4.
  Le degré de la déformation diminue lorsque le rayon atomique de l'élément M croît du cuivre à l'argent, du germanium à l'étain et de l'arsenic à l'antimoine.

L'étude de l'évolution des déformations cristallographiques menée dans le cadre des solutions solides $(Cu_{1(x}Ag_x)Mn_3N$, $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ et $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ apporte une série d'éléments nouveaux pour la compréhension des mécanismes de déformation et l'analyse de la liaison manganèse-élément M. Dans chacune de ces solutions solides, la substitution de l'élément M n'entraîne pas de modifications du nombre d'électrons

externes de manière à éviter l'interférence du facteur électronique souligné précédemment.

VII-B-1 - Etude de la déformation T_1 : système $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$

Le premier système analysé $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$ met en jeu deux éléments typiquement métalliques, l'argent et le cuivre, ce dernier introduisant la déformation de type T_1, $c/a < 1$.

La déformation quadratique T_1 de $CuMn_3N$ cesse d'exister lorsque la substitution de l'argent au cuivre dépasse 20 %. Le passage discontinu de la structure cubique de $AgMn_3N$ à la structure quadratique de $CuMn_3N$, en fonction de la composition, s'accompagne d'une diminution très sensible du volume. Il faut noter que la déformation quadratique agit suivant une seule direction par une importante contraction suivant l'axe c alors que le paramètre a n'est pratiquement pas modifié.

Deux métaux aussi voisins que le cuivre et l'argent n'ont pas le même effet sur la structure. Seule la différence des rayons atomiques peut expliquer la différence de comportement.

La déformation quadratique de $CuMn_3N$ a pour conséquence de diminuer nettement la distance N-Mn_{III} (fig. 3 d), ce qui entraîne une augmentation du champ cristallin sur le site du manganèse de symétrie ponctuelle D_{4h} (le manganèse se situe au centre d'un carré formé par les éléments M disposés dans un plan perpendiculaire à l'axe azote-manganèse-azote). Cette augmentation du champ cristallin accroît la séparation des sous-niveaux électroniques du manganèse et favorise alors une configuration magnétique à bas spins, qui se traduit par la diminution du moment magnétique du manganèse.

En effet, dans $CuMn_3N$ l'atome Mn_{III} plus proche de l'azote que les atomes $Mn_{(I, II)}$ présente un moment de 1,12 μ_B. Le moment des atomes de manganèse, $Mn_{(I, II)}$ est nettement supérieur, soit 2,85 μ_B. L'augmentation du volume de la maille cristalline, au cours de la substitution de l'argent au cuivre, entraîne au niveau du manganèse, la diminution du champ cristallin qui est à l'origine de la déformation T_1 de $CuMn_3N$.

VII-B-2 - Etude de la déformation T_4 :

systèmes $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ et $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$

A la différence de la solution solide $(Cu_{1-x}Ag_x)Mn_3N$ où :

- le nombre d'électrons de valence , n, de l'élément M est inférieur à 1, 3 (pour Cu et Ag n = 1).
- le rapport c/a de la déformation T_1 est inférieur à 1.

les solutions solides $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ et $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ font intervenir :

- un nombre d'électrons de valence, n, élevé, supérieur à 3, 5 (Ge, n = 4 ; As, n = 5).
- un rapport c/a de la déformation quadratique plus grand que 1.

Ces deux dernières solutions solides ont permis d'une part d'étudier l'effet dimensionnel, et d'autre part d'analyser dans un très large domaine de composition l'évolution structurale au cours du passage d'une structure T_1 à une structure T_4. Cette analyse n'avait pas été possible dans le système $(Cu_{1-x}Ge_x)Mn_3N$ (2, 57 a) en raison des domaines de composition très restreints des phases T_1 et T_4.

a - Analyse des résultats expérimentaux

La nouvelle structure orthorhombique O_8 mise en évidence dans la solution solide $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$ révèle que les deux mécanismes de déformation T_1 et T_4, caractérisant respectivement les composés $SbMn_3N$ et $AsMn_3N$, combinent leurs effets de manière indépendante suivant deux directions orthogonales. La déformation T_4 intervient suivant l'axe $[0\,0\,1]$ de la maille orthorhombique alors que la déformation T_1 agit suivant l'axe $[1\,0\,0]$ (fig. 36 et fig. 39).

Par analogie, la très forte augmentation du rapport c/a, dans la solution solide $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$ (fig. 44) suggère que la forme T_4 de $GeMn_3N$ résulte également de la combinaison des formes T_1 et T_4 qui additionnent cette fois leurs effets suivant le même axe c. Trois arguments complémentaires viennent à l'appui de ce schéma :

- l'angle de rotation des octaèdres définissant la déformation T_4 croît progressivement, assurant sans transition brutale le passage de la structure T_1 à la structure T_4.

- le rapport c/a de $GeMn_3N$ est anormalement élevé et beaucoup plus grand que le rapport c/a de $AsMn_3N$.
- l'évolution thermique de la structure T_4 à la structure cubique s'effectue
  * par l'étape de la structure T_1 dans $GeMn_3N$
  * directement, sans passage par la structure T_1, dans $AsMn_3N$.

b - Analyse de la déformation T_4

L'indépendance des déformations T_1 et T_4 montre qu'elles ont des origines très différentes. L'examen des distances interatomiques permet de faire ressortir la caractéristique principale de la déformation de type T_4 (fig. 79, 80). En effet, la déformation T_4 réduit considérablement le nombre de premiers voisins manganèse de l'élément M, ainsi que les distances M-Mn. En structure T_4, quatre atomes de manganèse se rapprochent très nettement de l'élément M. Leur arrangement tétraédrique autour de l'élément M (fig. I9 et 38 b) suggère une tendance à l'hybridation sp^3. La déformation T_4 apparaît alors comme la conséquence d'une évolution vers un caractère plus covalent des liaisons Mn-Ge et Mn-As en accord avec la diminution du caractère métallique des éléments , germanium et arsenic.

L'accentuation de la déformation T_4 est suivie parallèlement d'un accroissement des distances entre atomes de manganèse (fig. 79 et 80) : les liaisons métalliques sont affaiblies.

L'accroissement du nombre d'électrons , n , conduit tout d'abord à déformer l'édifice métallique MMn_3 cubique, type $AuCu_3$, qui devient quadratique de type U_3Si dans la structure T_4 ($n = 5$) , pour ensuite le destabiliser pour n 5 en raison sans doute du caractère très covalent des liaisons Mn-M.

VII-B-3 - Cas particulier de $SnMn_3N$

Le composé $SnMn_3N$ se singularise dans la série des nitrures perowskites du manganèse sous plusieurs aspects :

- par ses nombreuses modifications cristallographiques .
- par l'existence de 3 déformations quadratiques de type T_1. Les autres nitrures présentent, au plus, une déformation T_1.

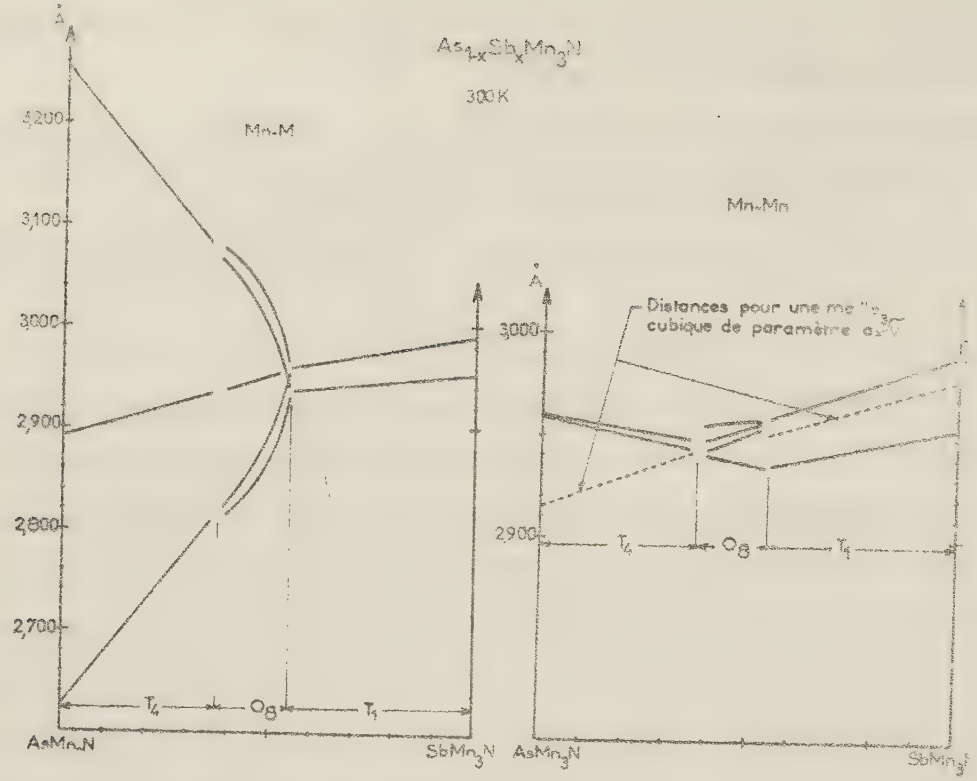


Fig. 79 - $(As_{1-x}Sb_x)Mn_3N$: Variation des distances interatomiques.

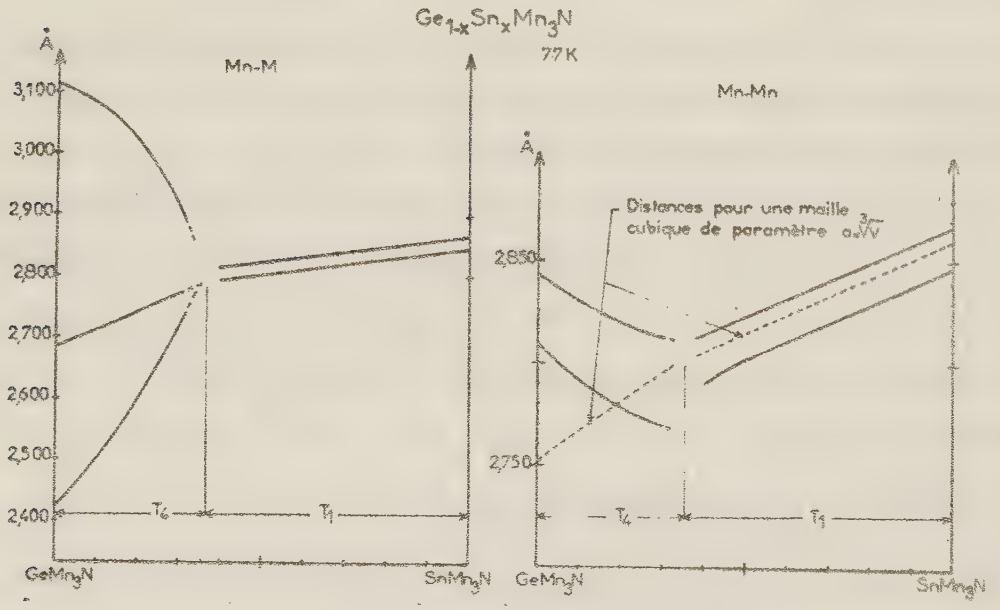


Fig. 80 - $(Ge_{1-x}Sn_x)Mn_3N$: Variation des distances interatomiques.

- par une déformation quadratique présentant un rapport c/a inférieur à 1 (T_1^c), ce qui est contraire à la règle d'évolution structurale précédemment établie par Madar selon laquelle le rapport c/a est inférieur à 1 lorsque n, le nombre d'électrons externes de l'élément M est inférieur à 1,3 (Sn, n = 4).

  L'analyse des solutions solides $SnMn_3N$-MMn_3N montre que ces trois déformations ont des origines différentes.

a - Evolution de la déformation T_1^b au cours des substitutions

Seule l'évolution de la déformation T_1^b dépend du nombre d'électrons, n, apportés par l'élément M substitué. Nous observons successivement :

- le maintien de la déformation T_1^b (M = Ge) dans un très large domaine de concentration : le nombre d'électrons engagés par l'élément M reste constant.
- la disparition de la déformation T_1^b (M = Cu, Ag, Ga, In) : le nombre d'électrons engagés est plus faible que dans $SnMn_3N$.
- l'extension de la déformation T_1^b (M = Sb) : le nombre d'électrons engagés est plus élevé que dans $SnMn_3N$.

La déformation T_1^b respecte l'évolution générale des déformations T_1 en relation avec le facteur électronique.

b - Evolution des déformations T_1^a et T_1^c au cours des substitutions.

Contrairement à la déformation T_1^b, les déformations T_1^a et T_1^c disparaissent, pour un pourcentage de substitution très faible, quelle que soit la substitution effectuée sur $SnMn_3N$. Elles apparaissent donc indépendantes de tout facteur électronique et caractérisent :

- soit un comportement particulier dû à l'étain. Cet élément est connu pour être facilement "polarisable" ; les déformations subies par ses orbitales électroniques peuvent sans doute induire des modifications de la maille cristalline. Il faut rappeler le cas d'un autre élément polarisable, le zinc : la perowskite $ZnMn_3N$ présente à basse température

une structure antiferromagnétique quadratique (56) qui disparaît également à des taux très faibles de substitution (2).

- soit une interaction entre la périodicité de la structure cristalline et celle des ondes de densité de spins (146). Cette hypothèse est suggérée par le caractère sinusoïdal de la structure magnétique de $SnMn_3N$ à basse température, qui est en faveur d'un magnétisme par ondes de densité de spins. Cette interférence peut être à l'origine de déformations cristallines (146).

CONCLUSION GENERALE

L'étude systématique des perowskites métalliques du manganèse MMn_3N (M = Ge, Sn, As, Sb) a montré l'existence de nombreuses transitions magnétiques du premier ordre accompagnées de déformations cristallines très variées :

- $GeMn_3N$ présente trois transitions qui séparent successivement une structure quadratique de type T_4 à basse température, une structure quadratique de type T_1, une structure cubique AF et la structure cubique, paramagnétique, à haute température.
- $SnMn_3N$ se distingue par l'existence de quatre transitions marquées lorsque la température s'élève par l'évolution structurale suivante : structure quadratique de type T_1 (T_1^a, $c/a > 1$) $\longrightarrow$ structure quadratique de type T_1 (T_1^b, $c/a > 1$) $\longrightarrow$ structure cubique AF $\longrightarrow$ structure quadratique de type T_1 (T_1^c, $c/a < 1$) $\longrightarrow$ structure cubique, paramagnétique.
- $AsMn_3N$, de structure T_4, ne présente pas de transition en dessous de 500 K.
- $SbMn_3N$ de structure quadratique de type T_1 à basse température, devient cubique par une transition du premier ordre.

Le problème des liaisons chimiques a été abordé dans le cadre d'une part de l'étude du rôle de l'azote dans les perowskites, d'autre part de l'analyse des déformations cristallines.

1) La détermination de l'état électronique de l'azote a été établie par la mesure de son facteur de diffusion des rayons X en utilisant une méthode de zéro. L'azote présente dans les perowskites métalliques une valence voisine de la neutralité, située entre 0 et - 1, qui semble exclure tout transfert de charge de l'azote vers le manganèse. Ce résultat est comparé au

modèle de la liaison N-Mn généralement proposé par les interprétations des propriétés magnétiques. Nous suggérons la formation de liaisons covalentes entre l'azote et le manganèse.

Les changements de la configuration électronique du manganèse apportés par l'azote, affectent les interactions métalliques à longue distance et entraînent des modifications du mode d'empilement des plans cristallographiques au cours de l'insertion progressive d'azote depuis un composé MMn_3N de type $AuCu_3$ jusqu'au nitrure perowskite MMn_3N.

2) Les nombreuses déformations quadratiques étudiées au cours de ce travail ont suscité l'analyse de leurs mécanismes. Il ressort des études des trois systèmes $(M_{1-x}M')Mn_3N$ où M et M' sont respectivement Cu-Ag , Ge-Sn , As-Sb , que :

- les mécanismes de déformation T_1 et T_4 sont d'origines différentes. Nous attribuons la déformation T_1 à un effet de champ cristallin sur le manganèse , alors que la structure T_4 reflète une accentuation du caractère covalent des liaisons du manganèse avec l'élément M.

- les deux déformations T_1 et T_4 peuvent interférer et entraîner :
    * soit un abaissement de la symétrie quadratique-orthorhombique lorsque les deux mécanismes agissent suivant deux directions orthogonales.
    * soit une nette augmentation du rapport c/a de la maille quadratique lorsque l'addition des deux mécanismes de déformation T_1 et T_4 s'effectue suivant la même direction.

L'étude des solutions solides $SnMn_3N$-MMn_3N a montré que parmi les trois déformations T_1^a , T_1^b , T_1^c , de $SnMn_3N$, seule la déformation T_1^b obéit à la règle d'évolution des structures et dépend d'un facteur électronique. Les déformations T_1^a et T_1^c , indépendantes de ce facteur électronique ont une origine différente liée à la "polarisabilité" de l'atome d'étain ou à la structure magnétique sinusoïdale de $SnMn_3N$.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.P. BOUCHAUD -
Thèse Paris n° 1592 CNRS (I967)

2 - R. MADAR -
Thèse Paris n° 686 CNRS (I970)

3 - SHULL, SMART -
Phys. Rev. 76 1256 (I949)

4 - HERPIN , MERIEL , VILLAIN -
C.R. Acad. Sc. Paris 249 1334 (I959)

5 - HEUSSLER -
Ann. Phys. 2 19 155 (1934)

6 - MORRAL -
J. Iron Steel Inst. 130 419 (I930)

7 - C. GUILLAUD et H. CREVEAUX -
C.R. Acad. Sc. Paris 222 1170 (I946)

8 - C.W. WIENER et J.A. BERGER -
J. Metals 7 360 (1955)

9 - B.C. FRAZER -
Phys. Rev. 112 751 (1958)

10 - J. GOODENOUGH, A. WOLD et R.J. ARNOTT -
J. Appl. Phys. 31 3425 (I960)

11 - R. ARNOTT et A. WOLD -
J. Phys. Chem. Solids 15 , 152 (1960)

12 - G. SHIRANE , W.J. TAKEI et B.L. RUBY -
Phys. Rev. 126 49 (I962)

13 - N. ELLIOT -
Phys. Rev. 129 1120 (1963)

14 - S. NAGAKURA -
J. Phys. Soc. Japan 25 488 (1968)

15 - K. AMAYA, Y. AJIRO, H. YASUOKA , H. ABE , M. MATSUURA et A. HIRAI -
J. Phys. Soc. Japan 19 413 (1964)

16 - R. OCHSENFELD -
Anna. Physik. 12 353 (1932)

17 - L.F. BATES , R.E. GIBBS et D.V.R. PANTULLUS -
Proc. Phys. Soc. (London) 48 665 (1936)

18 - GUILLAUD et WYART -
Compt. Rend. 222 71 (I946)

19 - GUILLAUD et WYART -
Rev. Mod. Phys. 25 119 (1953)

20 - JACK -
Proc. Roy. Soc. A 195 34 (I947)

21 - ZENER -
Phys. Rev. 82 403 (1951)

22 - R. JUZA , H. PUFF and F. WAGENKNECHT -
Z. Electrochem. 61 804 (1957)

23 - R. JUZA et H. PUFF -
Z. Electrochem. 61 810 (1957)

24 - R. JUZA , K. DENEKE et H. PUFF -
Z. Electrochem. 63 551 (I959)

25 - W. TAKEI , G. SHIRANE et B. FRAZIER -
Phys. Rev. 119 122 (1960)

26 - W. TAKEI , R. HEIKES et G. SHIRANE -
Phys. Rev. 125 1893 (1962)

27 - M. MEKATA -
J. Phys. Soc. Japan 17 796 (1962)

28 - M. MEKATA, J. HARUNA et H. TAKAKI -
J. Phys. Soc. Japan 21 2267 (1966)

29 - T. HIHARA , Y. KOI et A. TSUJIMUAR -
J. Phys. Soc. Japan 18 454 (1963)

30 - H. ABE , M. MATSUURA , H. HIRAI , J. HARUNA, M. MEKATA-
J. Phys. Soc. Japan 22 558 (I967)

31 - M. KURIYAMA, S. HUSOYA et T. SUZUKI -
Phys. Rev. 130 898 (I963)

32 - M. MATSUURA -
J. Phys. Soc. Japan 21 886 (1966)

33 - J. P. BOUCHAUD et R. FRUCHART -
Bull. Soc. Chim. France 1579 (1964)

34 - J. P. BOUCHAUD -
Ann. Chim. 3 81 (1971)

35 - J.P. BOUCHAUD, E. FRUCHART , G. LORTHIOIR et R. FRUCHART -
C.R. Acad. Sc. 262 640 (1966)

36 - J.P. BOUCHAUD , R. FRUCHART, M. GUILLOT, H. BARTHOLIN et F. CHAISSE -
C.R. Acad. Sc. 261 655 (1965)

37 - J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART , R. PAUTHENET, M. GUILLOT, M. BARTHOLIN et F. CHAISSE -
J. Appl. Phys. 37 3971 (1966)

38 - J. P. SENATEUR, J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART -
Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist. 90 537 (1967)

39 - GUILLOT et PAUTHENET -
C.R. Acad. Sc. Paris 258 3242 (1964)

40 - H. NOWOTNY, W. JEITSCHKO, H. GORETZKI, A. WITTMANN et H. VOLLENKLE -
Colloque Int. du CNRS - Orsay n° 157 67 (1967)

41 - K. VORRES, J. DONOHUE -
Acta. Cryst. 8 25 (1955)

42 - H. VON PHILISBORN et F. LAVES -
Acta. Cryst. 17 213 (1964)

43 - C. SAMSON, J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART -
C. R. Acad. Sc. 259 392 (1964)

44 - H. BOLLET -
Mh. Chem. 100 471 (1969)

45 - H. BOLLET -
Mh. Chem. 99 2444 (1968)

46 - M. NARDIN, G. LORTHIOIR, M. BARBERON, R. MADAR, E. FRUCHART et R. FRUCHART -
C.R. Acad. Sc. Paris 2746 2168 (1972)

47 - R. FRUCHART, J.P. BOUCHAUD, E. FRUCHART, G. LORTHIOIR, R. MADAR et A. ROUAULT -
Mat. Res. Bull. 2 1009 (1967)

48 - D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, R. MADAR, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART -
Sol.State Comm. 9 1793 (1971)

49 - E.F. BERTAUT et D. FRUCHART -
Intern. J. Mag. 2 259 (1972)

50 - E.F. BERTAUT, D. FRUCHART et R. FRUCHART -
AIP. Conference Proceedings : Magnetism and magnetic materials - Section 31 1355 (1971)

51 - L. HOWE et H.P. MYERS -
Phil. Mag. 2 554 (1957)

52 - R. MADAR, M. BARBERON, G. LORTHIOIR, E. FRUCHART et R. FRUCHART -
C.R. Acad. Sc. 267 1404 (1968)

53 - R. MADAR, L. GILLES, A. ROUAULT, J.P. BOUCHAUD , E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART -
C.R. Acad. Sc. 264 308 (1967)

54 - R. MADAR, M. BARBERON, E. FRUCHART, G. LORTHIOIR, R. FRUCHART -
Séminaire de Chimie de l'Etat Solide - J.P. SUCHET Ed. MASSON 3 67 (1968)

55 - D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, R. MADAR et R. FRUCHART-
J. Phys. C I suppl. 2-3 32 876 (1971)

55 - a - R. FRUCHART, R. MADAR, M. BARBERON, E. FRUCHART et G. LORTHIOIR -
J. Phys. C I suppl. 2-2 32 981 (1971)

56 - D. FRUCHART -
Thèse 3ème Cycle Grenoble (1970)

57 - M. BARBERON, R. MADAR, Mme E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et D. FRUCHART -
Mat. Res. Bull. Vol. 5 903 (1970)

57 - a - M. BARBERON, R. MADAR, Mme E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART -
Mat. Res. Bull. Vol. 5 1 (1970)

58 - E. BERTAUT, D. FRUCHART, J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART-
Solid State Comm. 6 251 (1968)

59 - M. BARBERON, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART -
Bull. Soc. Chim. France 7 2329 (1969)

60 - D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, Mme E. FRUCHART,
M. BARBERON, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART -
à paraître

61 - W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, F. BENESOVSKY -
Monatsch. Chem. 95 1040 (1964)

62 - M. BARBERON, E. FRUCHART, R. FRUCHART, G. LORTHIOIR,
R. MADAR et M. NARDIN -
Met. Res. Bull. 7 109 (1972)

63 - E. BERTAUT, D. FRUCHART, J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART-
Solid State. Comm. 6 251 (1968)

64 - R. ARNOTT et A. WOLD -
J. Phys. Chem. Solids 15 152 (1960)

65 - H. STADELMAIER et A.C. FRAKER -
Z. Metallk. 53 48 (1962)

66 - N. TERAO -
J. Phys. Soc. Japan 15 227 (1960)

67 - TERAO et A. BERGHEZAN -
J. Phys. Soc. Japan 14 139 (1959)

68 - H. HASCHKE, H. NOWOTNY et F. BENESOVSKY -
Monatsch. Chem. 98 273 (1967)

69 - E.R. MORGAN -
J. Metals 6 983 (1954)

70 - L. HÜTTER et H. STADELMAIER -
Z. Metallk. 50 199 (1959)

71 - R. BUTTERS et H.P. MYERS -
Phil. Mag. 46 132 (1955)

71 - a - R. G. BUTTERS and H. P. MYERS -
Phil. Mag. 46 895 (1955)

72 - B. BROCKHOUSE et H. P. MYERS -
Can. J. Phys. 35 313 (1957)

73 - H.P. MYERS -
Can. J. Phys. 35 819 (1957)

74 - L. SWANSON -
Canad. J. Phys. 40 719 (1962)

75 - LE DAN KHOI et R. FRUCHART -
à paraître

76 - D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, F. SAYETAT, M. NASR EDDINE, R. FRUCHART et J.P. SENATEUR -
Solid State Comm. 8 91 (1970)

76 - a - LE DAN KHOI, E. FRUCHART et R. FRUCHART -
Solid State Comm. 8 49 (1970)

77 - E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART -
C.R. Acad. Sc. 275 C 1415 (1972)

78 - A. STADELMAIER et K. HARDY -
Metall. 14 778 (1960)

79 - H. STADELMAIER et S. YUN -
Z. Metallk. 52 477 (1961)

80 - H. STADELMAIER -
Z. Metallk. 52 758 (1961)

81 - H. STADELMAIER and J. DUPLESSIS -
Metall. 15 763 (1961)

82 - H. STADELMAIER and F. HAMMAD -
Metall. 15 124 (1961)

83 - H. STADELMAIER and W. HARDY -
Z. Metallk. 52 391 (1961)

84 - H. STADELMAIER and L. HÜTTER -
Acta Met. 7 415 (1959)

85 - H. STADELMAIER and L. HÜTTER -
Acta Met. 6 367 (1958)

86 - H. STADELMAIER and J. WALLER -
Metall. 15 125 (1961)

87 - H. STADELMAIER, R. DRAUGHN and G. HOFER -
Z. Metallk. 54 640 (1963)

88 - H. STADELMAIER , L. HÜTTER and W. HARDY -
Z. Metallk. 51 210 (1960)

89 - H. STADELMAIER , L. HÜTTER and N. KOTHARI -
Z. Metallk. 51 41 (1960)

90 - H. HASCHKE, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY -
Monatsh. Chem. 97 716 (1966)

91 - H. HASCHKE, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY -
Monatsh. Chem. 97 1045 (1966)

92 - H. HASCHKE , H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY -
Monatsh. Chem. 97 1469 (1966)

93 - H. HASCHKE, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY -
Monatsh. Chem. 98 273 (1967)

94 - S. ROSEN and P. SPRANG -
Advances in X-Ray Analysis Vol. 8 - Ed. W. MUELLER,
G. MALLETT and M. FAY - Plenum Press New-York 91 (1965)

95 - L. HÜTTER and H. STADELMAIER -
Acta Met. 6 367 (1958)

96 - J. SCHÖBEL et H. STADELMAIER -
Z. Metallk. 55 378 (1964)

97 - A. SANUMA -
J. Phys. Soc. Japan 15 1136 (1965)

98 - S. HOSOYA, T. YAMAGISHI et M. TOKONAMI -
J. Phys.Soc. Japan 24 363 (1968)

99 - M. KURIYAMA, S. HOSOYA -
J. Phys.Soc. Japan 18-9 1315 (1963)

100 - O. INKINEN, V. MEISALO -
J. Phys.Soc. Japan 20 308 (I965)

101 -
J. Phys.Soc. Japan 16 501 (1961)

102 - ARBY ZOV , KHAENKO-POROSHKOVAYA -
Met.Akad.Nauk. UKR SSSR 640 (1966)
74b (1966)

103 - S. NAGAKURA et K. TANEHASHI -
J. Phys.Soc. Japan 25 840 (1968)

104 - S. NAGAKURA, S. KIKUCHI et M. OKETANI -
Acta.Cryst. 21 1009 (1966)

105 - R.J. WEISS -
Acta. Cryst. 25 248 (1969)

106 - V. VAND -
J. Appl. Phys. 26 1191 (1968)

107 - W.H. ZACHARIESEN -
Acta. Cryst. 23 558 (1967)

108 - W.H. ZACHARIESEN -
Acta. Cryst. 25 102 (1969)

109 - S. ÅSBRINK -
Acta. Cryst. 26 385 (1970)

110 - S. MIYAKE , S. TOGAWA et S. HOSOYA -
Acta. Cryst. 17 1083 (1964)

111 - L.D. JENNINGS -
Acta. Cryst. 24 472 (1968)

112 - J. WITZ -
Acta. Cryst. 25 30 (1969)

113 - H. HOPE -
Acta. Cryst. 27 392 (1971)

114 - B.W. BATTERMAN -
Phys. Rev. 115 81 (1959)

115 - BL. AVERBACH et B.E. WAEREN -
J. Appl. Phys. 20 1066 (1949)

116 - B.W. BATTERMAN, D.R. CHIPMAN J. de MARCO -
Phys. Rev. 122-1 68 (1961)

117 - H.P. HANSON, F. HERMAN, J.D. LEA et S. SKILLMAN -
Acta. Cryst. 17 1040 (1964)

118 - P.A. DOYLE et P.S. TURNER -
Acta. Cryst. 24 390 (1968)

119 - Don T. CROMER -
Acta. Cryst. 19 224 (1965)

120 - Mc. WEENY -
Acta. Cryst. 4 513 (1951)

121 - Don T. CROMER et J.T. WABER -
Acta. Cryst. 18 104 (1965)

122 - Don T. CROMER -
Acta. Cryst. 18 17 (1963)

123 - R. SAVARIA et S. CATICHA-ELLIS -
Acta. Cryst. 20 927 (1966)

124 - E. KRÉN , G. KÁDÁR , L. PÁL , J. SÓLTOM et P. SZABÓ -
Phys. Letters 20 331 (1966)

125 - E. KRÉN , G. KÁDÁR , L. PÁL et P. SZABÓ -
J. Appl. Phys. 34 1265 (1967)

126 - E. KRÉN, P. SZABÓ , L. PÁL, T. TARNÓCZI, G. KÁDÁR et G. HARGITAÏ -
J. Appl. Phys. 39 469 (1968)

127 - E. KRÉN, G. KÁDÁR, L. PÁL , J. SÓLYOM, P. SZABÓ et T. TARNÓCZI -
Phys. Rev. 171 574 (1968)

128 - S. SIDHU ; K. D. ANDERSON, D. D. ZAUBERIS -
Bull. Am. Phys. Soc. 10 352 (1965)

129 - S. SIDHU, K. D. ANDERSON , D. D. ZAUBERIS -
Acta.Cryst. 19 413 (1965)

130 - E. KRÉN -
Phys. Lett. 21 4 383 (1966)

131 - E. KRÉN, G. KÁDÁR, P. SZABÓ -
Phys. Lett. 26 11 556 (1968)

132 - E. KRÉN, G. KÁDÁR, M. BARBERON et R. FRUCHART -
Int. J. Magn. 1 341 (1971)

133 - E. KRÉN, E. ZSOLDOS , M. BARBERON et R. FRUCHART -
Solid State Comm. 9 27 (1970)

134 - E. KRÉN, G. KÁDÁR, L. PÁL, E. ZSOLDOS, M. BARBERON et R. FRUCHART -
J. Phys. 32 C-1 980 (I971)

135 - Brevet ANVAR n° 70 27 403 (I970)

136 - T. OHOYAMA -
J. of Phys. Soc. Japan 16 10 1995 (1961)

137 - M. LARIDJANI, M. BIGARE et A. GUINIER -
Mém. Sci. Rev. Met. 10 675 (1970)

138 - U. P. SINGH , A. K. PAL, L. CHANDRASEKARAN , K. P. GUPTA-
Trans. TMS - AIME 242 1661 (1968)

139 - TOUBOYA , SUGIHARA -
J. Phys. Soc. Japan 18 143 (1963)

140 - D. FRUCHART et F. BERTAUT -
Communication privée

141 - J.P. SENATEUR et D.L. NAGY -
Hungarian Acad. Sciences : Communication privée

142 - D. FRUCHART et F. BERTAUT -
Communication privée

143 - C.J. KRIESSMAN et M. CALLEN -
Phys. Rev. 94 4 837 (1954)

144 - STADELMAIER -
Developments in the structural chemistry of alloy phases
Plenum Press (I969)

145 - J.M. ROWE, B.N. BROOKHOUSE, E.C. SVENSSON -
Phys. Rev. Letters 14 554 (1965)

146 - GOODENOUGH -
Progress in Solid State Chemistry - Vol. 5 170 (1971)
Pergamon Press